THÈSE

PRESENTEE
A L'UNIVERSITE PARIS VI
POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR-INGENIEUR
PAR

MARC BARGIACCHI
Ingénieur E.N.S.C.T.

SUJET DE LA THESE

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DE L'ACTIVATION CATALYTIQUE DE L'OXYGENE MOLECULAIRE PAR DES COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION EN SOLUTION

Soutenue le 8 juin 1976 devant la Commission d'Examen

MM.	*LEVISALLES*	*Président*
	COUSSEMANT	*Examinateurs*
	SAJUS	
	SEREE DE ROCH	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548114_0008

THÈSE

PRESENTEE
A L'UNIVERSITE PARIS VI
POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR-INGENIEUR
PAR

MARC BARGIACCHI
Ingénieur E.N.S.C.T.

SUJET DE LA THESE

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DE L'ACTIVATION CATALYTIQUE DE L'OXYGENE MOLECULAIRE PAR DES COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION EN SOLUTION

Soutenue le 8 juin 1976 devant la Commission d'Examen

MM.	*LEVISALLES*	*Président*
	COUSSEMANT	*Examinateurs*
	SAJUS	
	SEREE DE ROCH	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Les présents travaux ont été effectués dans les laboratoires du service Oxydation de l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE.

Je tiens à remercier M. le Professeur J. LEVISALLES qui a accepté de présider ce Jury ainsi que M. le Professeur F. COUSSEMANT et M. L. SAJUS, qui ont bien voulu faire partie de la Commission d'Examen.

J'adresse mes remerciements à M. le Président R. NAVARRE et M. BALACEANU, Directeur Général de l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE ainsi qu'à M. L. SAJUS, Directeur Attaché à la Direction Générale pour l'aide matérielle qu'ils ont bien voulu m'accorder.

Je remercie M. I. SEREE DE ROCH, Maître de Recherches à l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE et M. C. BOCARD, pour le soutien qu'ils m'ont apporté au cours de mes recherches; j'exprime également ma gratitude à M. C. GADELLE et à M. H. MIMOUN, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Je tiens enfin à exprimer mes remerciements à tous les ingénieurs et techniciens de la Division Recherches Chimiques de Base ainsi qu'à mes camarades de thèse pour les conseils qu'ils m'ont prodigués et pour la sympathie dont ils ont fait preuve tout au long de ces trois années.

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION..... 1

I - GENERALITES SUR LES REACTIONS ENTRE L'OXYGENE MOLECULAIRE ET LES COMPOSES ORGANOMETALLIQUES..... 3

II - ESSAIS DE MODIFICATION DE LA REACTIVITE DE COMPOSES OXO DU MOLYBDENE ET DU CHROME..... 9

II.1. Les composés du molybdène..... 9
II.2. Les composés du chrome..... 13
II.2.1. Rappels bibliographiques..... 13
II.2.2. Expériences effectuées..... 14

III - IMPORTANCE DES LIGANDS SOUFRES DANS L'OXYDATION CATALYTIQUE DE PPh_3..... 17

- Cas des dithiocarbamates de manganèse..... 17

III.1. Etude descriptive de l'oxydation de PPh_3 catalysée par les dithiocarbamates de manganèse... 17
III.1.1. Complexes utilisés..... 17
III.1.2. Description des réactions d'oxydation catalytique de PPh_3..... 19
III.1.3. Oxydation du catalyseur et mise en évidence des différentes formes du système catalytique..... 19
III.1.4. Activité catalytique dans l'oxydation de PPh_3 de $-[-MnO_2(DMF)_x-]-$ et de $Et_2N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-S-S-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-NEt_2$ pris séparément.... 22

III.2. Action du substrat sur les différentes formes du catalyseur..... 23
III.2.1. Action de PPh_3 sur $MnO(S_2CNEt_2)_2$..... 23
III.2.2. Action de PPh_3 sur $Et_2N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-S-S-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-NEt_2$. 24

III.2.3. Action de PPh_3 sur la forme oxydée $-[-MnO_2(DMF)_x-]-$..... 25

III.3. Proposition d'un schéma réactionnel..... 26

VI - COMPOSES DU MOLYBDENE AVEC LES ESTERS DE CYSTEINE COUPLAGE AVEC $FeCl_2$..... 29

IV.1. Etude du caractère oxydant de ces complexes sur un substrat tel que PPh_3..... 30
IV.1.1. Complexes utilisés..... 30
IV.1.2. Action de ces complexes sur PPh_3 sous Argon..... 33
IV.1.3. Activité de ces complexes dans l'oxydation catalytique de PPh_3..... 34

IV.2. Etude des systèmes catalytiques obtenus par couplage de ces composés avec $FeCl_2$..... 35
IV.2.1. Etude descriptive des divers systèmes..... 35
IV.2.2. Essais de différents sels de fer..... 36
IV.2.3. Système $Mo_2O_4L_2$-$FeCl_2$..... 37
IV.2.4. Schéma réactionnel - discussion..... 45

V - SYSTEMES CHLORURES DE FER-OXYCHLORURES DE MOLYBDENE..... 49

V.1. Etude du caractère oxydant des oxychlorures de molybdène sur PPh_3..... 49
- Action des oxychlorures de molybdène sur PPh_3 sous Argon..... 50

V.2. Etude des systèmes catalytiques chlorures de fer-oxychlorures de molybdène..... 53
V.2.1. Etude descriptive de l'oxydation catalytique de PPh_3..... 53
V.2.2. Recherche du rapport optimum $\frac{Fe}{Mo}$ dans l'oxydation catalytique de PPh_3..... 54
V.2.3. Réactions entre les chlorures de fer et les oxychlorures de molybdène..... 55
V.2.4. Schéma réactionnel - Discussion..... 59

CONCLUSION..... 63

VI - PARTIE EXPERIMENTALE..... 65

VI.1. Appareillage - Techniques de synthèse..... 65
VI.2. Synthèses des complexes..... 66

ANNEXES..... 69

BIBLIOGRAPHIE..... 77

INTRODUCTION

Les composés oxygénés occupent une grande place dans la chimie moderne. Parmi les différents types d'introduction de l'oxygène dans les molécules organiques, l'un des plus utilisés est l'autoxydation. Ces oxydations de types radicalaires, sont souvent catalysées par des composés métalliques qui sont des sels des métaux de transition.

L'intervention du métal dans le processus d'oxydation catalytique a incité les chercheurs à se tourner vers l'utilisation de composés organométalliques plus élaborés. Un des objectifs à long terme assigné à ce type de catalyseurs, fut l'oxydation directe, et non radicalaire, des oléfines par l'oxygène moléculaire pour obtenir des epoxydes ou des cétones.

Mais les recherches entreprises de par le monde sur ce sujet, ainsi que les travaux au laboratoire dans ce domaine, n'ayant pas connu de succès marqués, nous nous sommes tournés vers un substrat plus facilement oxydable : la triphénylphosphine. Le but recherché n'a pas été l'oxydation de cette phosphine, mais l'utilisation de cette réaction comme un test simple et efficace pour déceler l'activité catalytique d'un complexe organométallique et pour étudier les processus de transfert d'oxygène entre ce complexe et le substrat.

Dans le système catalytique, le complexe organométallique est supposé intervenir en fixant l'oxygène sous une forme particulièrement réactive vis-à-vis du substrat. Nous avons donc été amenés à synthétiser et à étudier des composés capables de fixer et de céder l'oxygène.

Nous rappelerons brièvement que les complexes organométalliques des métaux de transition peuvent fixer l'oxygène sous forme de composés oxo ou sous forme de composés peroxo, appelés aussi porteurs d'oxygène.

Ces derniers ont fait l'objet d'études plus nombreuses. Mis à part le cas des complexes synthétisés par MIMOUN (1) à partir d'eau oxygénée, les composés s'obtiennent par fixation d'oxygène moléculaire. Utilisés comme catalyseurs dans l'oxydation d'un substrat organique, ils mettent en jeu généralement des processus d'oxydation radicalaire qui présentent un intérêt moindre quant aux buts visés.

Les composés oxo, bien que moins étudiés, ont retenu notre attention et c'est vers des complexes de ce type, que

nous avons orienté nos recherches. Ils peuvent, en effet, présenter une grande réactivité vis-à-vis de substrats organiques. Un exemple en est donné par le caractère très oxydant des composés du chrome VI. Nous nous sommes proposés de synthétiser des complexes organométalliques oxo, oxydants vis-à-vis de la triphénylphosphine et susceptibles d'être réoxydés par l'oxygène moléculaire. Dans cette optique, nous avons fait l'hypothèse que l'oxygène moléculaire se fixerait plus facilement sur un composé organométallique déjà réduit et que le groupement oxo ainsi constitué serait plus réactif.

Le substrat triphénylphosphine utilisé au cours de ces travaux, semblait particulièrement adapté pour amener le composé organométallique à l'état réduit réoxydable supposé être un des éléments essentiels du processus catalytique. Nous avons donc entrepris l'étude de complexes organométalliques oxo du chrome, du molybdène et du manganèse, susceptibles de conduire à un cycle d'oxydation catalytique avec la phosphine. Nous avons plus particulièrement développé le cas de dithiocarbamates de manganèse en soulignant l'importance que pouvaient présenter les ligands soufrés dans l'obtention de tels cycles catalytiques.

Nous avons également pensé que l'utilisation d'un composé organométallique couplé avec un second métal pourrait conduire à un système catalytiquement actif en ce sens que le deuxième métal contribuerait à la réoxydation du premier. La catalyse hétérogène fournit des exemples d'oxydation où le système catalytique est constitué par un couple d'oxydes métalliques et nous avons voulu vérifier si l'utilisation conjointe de deux métaux pouvait donner des résultats en catalyse homogène. En conséquence, nous avons examiné l'activité des couples fer-molybdène, dans les systèmes chlorures de fer-composés de molybdène avec les esters de cysteine et chlorures de fer-oxychlorures de molybdène.

L'étude de ces processus de transferts d'oxygène entre le substrat et le système catalytique est de nature à mieux faire connaître les facteurs conditionnant la réactivité des liaisons métal-oxygène ainsi que les interactions entre l'oxygène moléculaire et les composés organométalliques et permet par là même, une meilleure compréhension du processus d'activation.

[Dans la suite du texte, nous avons utilisé les abréviations suivantes : PPh_3 pour la triphénylphosphine, PPh_3O pour l'oxyde de triphénylphosphine, PBu_3 pour la tributylphosphine et DMF pour la diméthylformamide.]

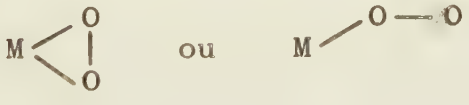
I - GENERALITES SUR LES REACTIONS ENTRE L'OXYGENE MOLECULAIRE ET LES COMPOSES ORGANOMETALLIQUES

La fixation de l'oxygène sur un métal peut être une des voies conduisant à son activation. En effet, des substrats organiques non oxydables par l'oxygène moléculaire seul, peuvent être oxydés en utilisant simultanément un composé organométallique (39, 42, 43). Dans certains cas, il est possible d'isoler des complexes oxygénés résultant de l'action de l'oxygène moléculaire sur le composé organométallique mis en réaction.

Les complexes oxygénés ainsi obtenus peuvent être classés en deux groupes :

- complexes peroxo
- complexes oxo

Les complexes peroxo résultent de la fixation non dissociative d'une molécule d'oxygène par un ou deux atomes métalliques. Dans le cas d'un atome, on a des groupements du type MO_2.



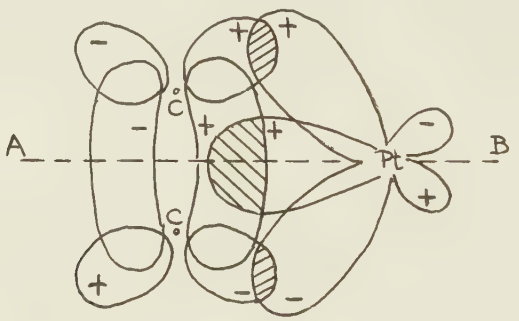
Dans le cas d'une molécule d'oxygene pour deux atomes métalliques, les groupements sont du type μ peroxo

Les complexes susceptibles de fixer l'oxygène moléculaire pour donner des complexes peroxo isolables, sont fournis principalement par des métaux de transition du groupe VIII (Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt) dans lesquels le degré d'oxydation du métal est assez bas (0, I, II, ou III). Les ligands

organiques sont souvent des amines, des aminoacides ou des bases de Schiff.

La nature électronique de l'oxygène fixé, varie selon le mode de liaison métal-oxygène, ce mode de liaison étant lui même déterminé par la nature des ligands et le degré d'oxydation du métal dans le complexe initial. Le cas des complexes ioniques et covalents du Co^{II} en est une illustration. Avec ce métal, divers genres de porteurs d'oxygène, caractérisés par l'état de réduction de O_2 ont été réalisés. D'après les propriétés magnétiques et les distances interatomiques O-O, il semble que dans certains complexes ioniques, l'oxygène soit sous forme hyperoxyde (O_2^-) ou peroxyde (O_2^{--}). Mais pour les complexes peroxo covalents dinucléaires du cobalt ou pour le complexe de Vaska $IrCOCl(PPh_3)_2$, un autre mode de liaison doit être envisagé. Le plus communément admis est le mode de liaison du type CHATT-DEWAR-DUNCANSON pour les complexes métal-oléfine (44) :

COMPLEXE Pt-Etylène



type σ type π

Il y a établissement d'une liaison σ par recouvrement d'une orbitale π liante de l'oxygène avec une orbitale libre hybride du métal. Puis une liaison π de rétrocoordination par recouvrement d'une orbitale d occupée du métal et des orbitales π antiliantes de l'oxygène.

Les complexes peroxo du Co^{II}, nombreux, ont suscité beaucoup d'études. Le nombre des travaux est plus limité pour les complexes des métaux divalents comme le Fe^{II}, Ni^{II}, Mn^{II}, monovalents comme le Rh^{I}, l' Ir^{I} et zérovalents comme le Ni, Pd, Pt. Ces porteurs d'oxygène ont toutefois fait l'objet de quelques tentatives d'application en tant que catalyseurs d'oxydation. C'est ainsi que sous oxygène, les chelates du Co^{II} permettent d'oxyder certains phénols en benzoquinones (2), les composés du Rh^{I} permettent l'oxydation des alkylbenzènes en cétones (3) et ceux de l' Ir^{I}, l'oxydation du cyclohexène en cyclohexène-1-one (4).

Exception faite de l'oxydation catalytique des carbylamines en isocyanates et des phosphines en oxydes de phosphine par des complexes de métaux zérovalents Ni et Pt respectivement (5), il a été montré qu'en solution, les porteurs d'oxygène se comportent principalement comme des sels métalliques favorisant la décomposition des hydroperoxydes. Les réactions sont de type radicalaire et ne constituent pas en fait un cas d'activation de l'oxygène. Dans l'état actuel des connaissances, la plupart des porteurs d'oxygène se sont avérés inactifs vis-à-vis des oléfines. On peut cependant citer le cas de $RhCl(PPh_3)_3$ qui catalyse l'oxydation d'oléfines en cétones (6). Mais le mécanisme de la réaction est encore mal élucidé.

Parmi les composés peroxo dans lesquels l'oxygène est sous forme $O_2^{=}$, les dioxodiperoxomolybdates synthétisés par [illegible] (1) sont des agents d'oxydation très actifs. Ils époxydent stoechiométriquement les oléfines. Toutefois, ces complexes sont obtenus par action de l'eau oxygénée sur l'oxyde de molybdène MoO_3 en présence des ligands stabilisant les espèces peroxydiques du molybdène et ne permettent pas une époxydation catalytique par l'oxygène moléculaire. Si la présence de ces dérivés en quantité catalytique permet d'améliorer la quantité d'époxyde formée lors de l'oxydation d'une oléfine, ceci provient en effet de ce que le molybdène catalyse l'époxydation des oléfines par les hydroperoxydes.

Dans le cas <u>des composés oxo</u>, l'oxygène du composé organométallique n'est plus fixé sous forme moléculaire. Il y a eu dissociation de la molécule.

On peut distinguer les groupements oxo et les groupements μ oxo :

groupement oxo $M = O$ groupement μ oxo $M — O — M$

Les résultats de la littérature montrent que dans quelques cas, l'oxygène oxo de certains dérivés du chrome, du molybdène et du manganèse est suffisamment réactif pour oxyder de façon stoechiométrique et même catalytique certains substrats.

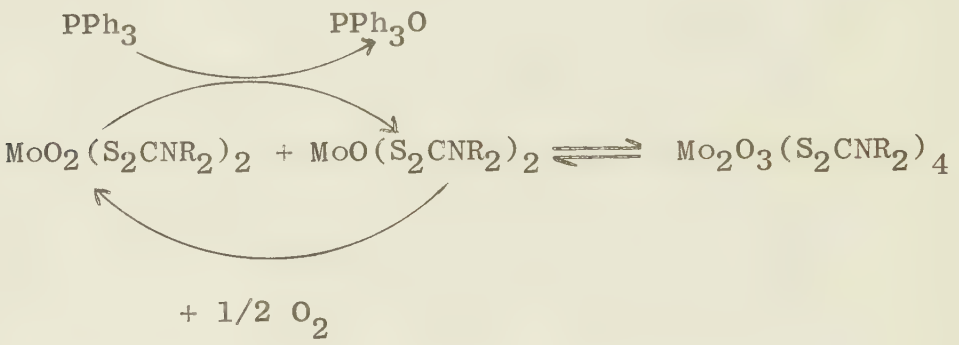
Comme nous le verrons par la suite, la chimie du chrome VI est riche en exemples de formes oxygénées capables d'oxyder stoechiométriquement un substrat organique.

Mais il est difficile d'obtenir un effet catalytique quel que soit le substrat utilisé. Cette dernière possibilité est offerte en utilisant des complexes oxo du molybdène qui se trouve également dans la colonne VI b.

Des résultats intéressants ont été obtenus par BARRAL (5) avec les dithiocarbamates de molybdène. Ces composés dans un solvant organique, catalysent l'oxydation des phosphines par l'oxygène moléculaire. La réaction n'est pas de type radicalaire. En effet la tributylphosphine qui s'autoxyde radicalairement en $OP(Bu)_3$ et $OP(Bu)_2OBu$ donne uniquement l'oxyde $OP(Bu)_3$ en présence des dithiocarbamates de molybdène.

Un équilibre entre la forme binucléaire du Mo^V, $Mo_2O_3(S_2CNR_2)_4$ et les composés du Mo^{VI}, $MoO_2(S_2CNR_2)_2$ et du Mo^{IV}, $MoO(S_2CNR_2)_2$ a été mis en évidence.

Le schéma d'ensemble d'oxydation serait le suivant :



La vitesse d'oxydation de PPh_3 est limitée par l'étape de régénération de la forme dioxo ainsi que cela résulte de l'étude cinétique.

Des systèmes dérivant d'oxychlorures de molybdène sont également actifs mais les phénomènes sont plus complexes.

Il a été montré par exemple, que les oxychlorures de molybdène VI, ($MoOCl_4$, MoO_2Cl_2). les chlorures de molybdène V ($MoCl_5$) et de molybdène VI ($MoCl_4$) catalysent sélectivement l'oxydation des phosphines tertiaires en présence d'isopropanol ou d'isopropylate d'aluminium (5). Cependant, il n'a pas été possible de mettre clairement en évidence, les facteurs qui confèrent une activité catalytique au système et par conséquent de proposer une interprétation.

Nous avons donc essayé au cours de nos travaux d'obtenir des composés oxo plus réactifs. Cette direction de recherches laissant espérer que la fixation d'oxygène moléculaire sur un métal conduirait éventuellement à une forme intermédiaire d'un type peroxo plus réactive que la forme oxo finale.

Compte tenu des informations de la littérature et des travaux déjà effectués au laboratoire sur le thème de l'activation de l'oxygène moléculaire, nous avons porté notre choix sur le chrome, le molybdène et le manganèse pour tenter de synthétiser des dérivés organométalliques capables de catalyser l'oxydation d'un substrat par l'oxygène moléculaire.

Sauf pour le chrome, la triphénylphosphine a été choisie dans tous les cas pour mettre en évidence une éventuelle activité.

Dans les cas qui se sont révélés positifs, une analyse cinétique a été réalisée en vue d'apporter des éléments de compréhension au phénomène de l'activation de l'oxygène moléculaire.

Dans une deuxième partie et selon la même méthodologie, nous avons été amenés à examiner le comportement des couples bimétalliques fer - molybdène.

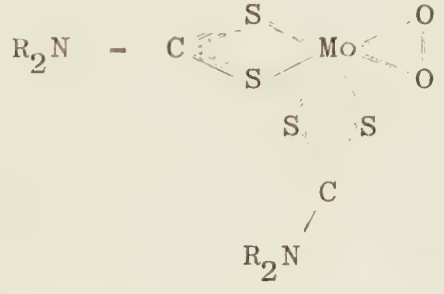
II - ESSAIS DE MODIFICATION DE LA REACTIVITE DE COMPOSES OXO DU MOLYBDENE ET DU CHROME

II.1. COMPOSES DU MOLYBDENE

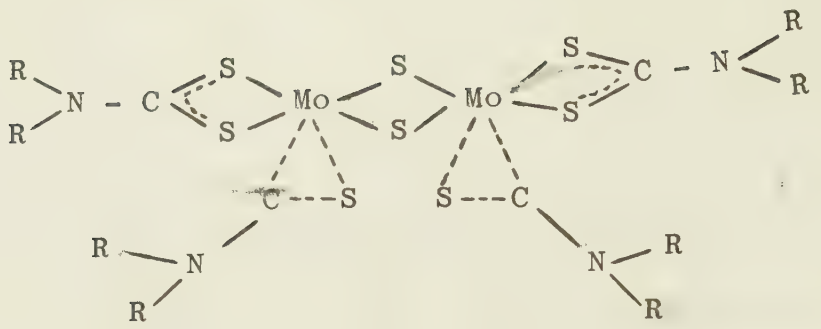
Les travaux effectués par BARRAL (5) ont montré que les oxodithiocarbamates de molybdène catalysaient l'oxydation de la triphénylphosphine.

Les observations faites sur l'oxydation catalytique des phosphines par la forme non oxydée des dithiocarbamates de formule brute $Mo(S_2CNR_2)_2$, sont à l'origine des expériences faites sur les dithiocarbamates de molybdène.

Le composé $Mo(S_2CNR_2)_2$ obtenu à partir d'acétate de Mo^{II} et d'un dialkyldithiocarbamate alcalin (7) absorbe en effet une molécule d'oxygène par atome de molybdène et son activité dans l'oxydation catalytique de la triphénylphosphine est sensiblement la même que celle du complexe dioxo $MoO_2(S_2CNR_2)_2$. Pour autant que l'on attribue au composé de départ la structure effective $Mo(S_2CNR_2)_2$, la fixation d'une molécule d'oxygène sous la forme peroxo serait envisageable :



En réalité, outre qu'on n'a pas pu mettre une telle forme en évidence, l'analyse structurale du composé effectuée par le laboratoire du Professeur WEISS (7) a montré qu'il s'agissait d'un dimère :



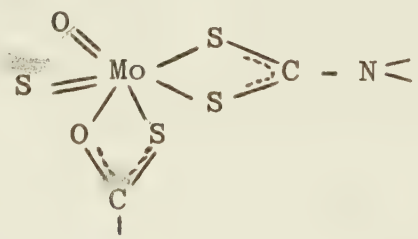
dans lequel deux des ligands dithiocarbamates ont perdu un atome de soufre pour être liés au molybdène à la fois par le carbone et le soufre restant. La nature des liaisons entre C, S et Mo n'est pas encore élucidée.

L'oxygénation de ce dimère conduisant au moins partiellement à la formation du composé dioxo $MoO_2(S_2CNR_2)_2$, il semble donc que la fixation d'oxygène conduise par rupture des ponts soufre à la formation d'une ou de plusieurs espèces oxo responsables de l'activité catalytique dans l'oxydation des phosphines.

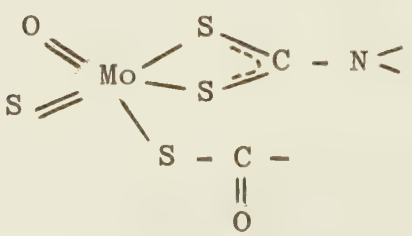
On peut penser obtenir divers composés :

- soit directement le complexe dioxo $MoO_2(S_2CNR_2)_2$;

- soit un composé mono oxo avec un ligand monothiocarbamate



- soit un composé mono oxo dont le ligand est oxydé



et qu'une de ces formes soit active. On se propose donc d'étudier les différents cas en synthétisant des complexes dont la

structure soit aussi proche que possible des diverses formes hypothétiques et de tester ensuite l'activité catalytique des composés ainsi formés dans l'oxydation de PPh_3.

Nous avons examiné successivement trois cas :

- les deux ligands sont des monothiocarbamates ;
- les ligands sont mixtes ;
- un atome d'oxygène est remplacé par un atome de soufre pour obtenir $MoOS(S_2CNR_2)$

a) le ligand est un monothiocarbamate

Nous avons synthétisé $Mo[(nPr)_2NCOS]_2$ par la méthode indiquée pour la préparation de $Ni[(nPr)_2NCOS]_2$ (8). La synthèse s'effectue sous Argon dans de l'alcool dégazé par action de $Mo(CH_3COO)_2$ sur une solution alcoolique de $(nPr)_2NCOSK$ préalablement préparée. Le composé rouge est extrêmement sensible à l'oxygène ce qui rend difficile les bilans en oxygène fixé. D'autre part, la courbe d'absorption ne présentant pas de palier net et se poursuivant au delà de la stoechiométrie, on peut penser que le ligand est dégradé par l'oxygène moléculaire.

Les essais d'oxydation de PPh_3 en solution dans le chlorobenzène et le DMF à 50°C, ont montré que ce composé ne présente aucune activité catalytique.

Les essais de synthèse d'un dioxomonothiocarbamate de Mo^{VI}, $MoO_2[(nPr)_2NCOS]_2$ à partir de MoO_2Cl_2 et $(nPr)_2NCOSK$ ont conduit à un composé également inactif du point de vue catalytique.

b) les ligands sont mixtes

Nous avons cherché à obtenir un composé oxo du molybdène dont un des ligands seulement serait un dithiocarbamate. La littérature cite le compose $Mo_2O_3(S_2CNEt_2)_2(CH_3COO)_2$. Ce complexe a été synthétisé selon la méthode préconisée par JOWITT et MITCHELL (9) par action de $Mo_2O_3(S_2CNR_2)_4$ sur CH_3COOH à reflux. Le composé isolé, ne présente aucune activité catalytique dans l'oxydation de PPh_3.

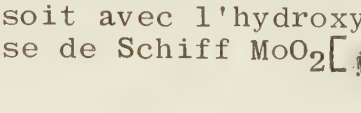
Dans le cas des dithiocarbamates étudiés par BARRAL (5) la forme binucléaire $Mo_2O_3(S_2CNR_2)_4$ a été trouvée peu réactive vis-à-vis de la phosphine et on attribue l'activité à la forme dioxo libérée par l'équilibre. Un équilibre comparable

du type $Mo_2O_3(L_1)_2(L_2)_2 \rightleftharpoons MoOL_1L_2 + MoO_2L_1L_2$ ne se produit vraisemblablement pas dans notre cas. On peut observer d'ailleurs que la substitution de 2 ligands dithiocarbamates dans $Mo_2O_3(S_2CNR_2)_4$ par 2 ligands acétates a pour effet de renforcer la liaison de l'oxygène oxo, la bande infrarouge correspondant à la liaison Mo = O passe de 937cm^{-1} dans $Mo_2O_3(S_2CNR_2)_4$ à 970cm^{-1} dans $Mo_2O_3(S_2CNR_2)_2(CH_3COO)_2$.

c) un atome de soufre remplace un atome d'oxygène

Compte tenu du fait que seuls les complexes dioxo de molybdène cèdent leur oxygène (le cas des oxychlorures de molybdène actifs et possédant un seul atome d'oxygène, est mal élucidé du fait de la présence d'atomes de chlore susceptibles de former des ponts halogènes), il était intéressant d'examiner le cas d'un composé dans lequel un atome d'oxygène avait été remplacé par un atome de soufre. Un dithiocarbamate de molybdène possédant un seul oxygène oxo a donc été synthétisé. Le complexe organométallique ayant pour formule $MoOS[(nBu)_2NCS_2]$ s'obtient par traitement de $MoO_2[(nBu)_2NCS_2]_2$ par H_2S (10). La préparation d'un dithiocarbamate avec des radicaux n butyl est nécessaire car seul ce dithiocarbamate réagit avec H_2S. Les données Ir de $MoOS[(nBu)_2NCS_2]$ montrent la disparition des deux bandes dioxo caractéristiques à 880cm^{-1} et 910cm^{-1} et l'apparition d'une bande mono oxo à 970cm^{-1}. L'analyse élémentaire confirme la formulation avec une bonne précision.

Des essais d'oxydation catalytique de PPh_3 ont été effectués avec ce composé en solution dans la DMF, le diméthylsulfoxyde et le chlorobenzène. Ils se sont avérés négatifs. On peut d'ailleurs remarquer que le composé $Mo_2O_3(S_2CNR_2)_2(CH_3COO)_2$ dont la bande d'absorption IR correspondant à la liaison Mo = O se situait aussi à 970cm^{-1}, était également inactif.

Les travaux que nous avons réalisés n'ont pas permis d'attribuer une activité catalytique à une forme autre qu'un dioxodithiocarbamate de molybdène VI (Tableau I). Ceci confirme les observations faites auparavant par BARRAL sur de nombreux composés organométalliques oxo du molybdène. Les travaux avaient porté sur les xanthates $Mo_2O_3(S_2COR)_4$, les dithiophosphates $MoO(S_2PR_2)_2$ et $Mo_2O_3(S_2PR_2)_4$, les acétylacétonates $Mo_xO_y(acac)_z$ et les composés dioxo formés soit avec l'hydroxyquinoléine $MoO_2[$ $]_2$, soit avec une base de Schiff $MoO_2[$  $]_2$.

Certains de ces composés comme $Mo_2O_3(S_2COR)_4$ ou $MoO_2(acac)_2$ oxydent stoechiométriquement PPh_3 mais aucun ne permet son oxydation catalytique. Ceci montre que la nature du ligand est très importante pour l'obtention d'un système catalytique. De légères modifications dans la structure de ce dernier

suffisent à empêcher la catalyse. Le ligand doit également présenter une stabilité suffisante à l'oxydation. L'utilisation du ligand dithiocarbamate a montré dans le cas du molybdène, que d'une part il ne se dégradait pas à l'oxydation et que d'autre part il stabilisait le molybdène dans ses divers degrés d'oxydation. Cette dernière propriété peut être imputable à la délocalisation électronique qui caractérise le ligand dithiocarbamate. Ce dernier est connu en effet pour sa faculté d'abaisser le potentiel d'oxydoréduction des métaux (11).

II.2. COMPOSES DU CHROME

II.2.1. Rappels bibliographiques

Les formes oxygénées du chrome sont connues depuis longtemps en chimie organique comme des oxydants puissants et sélectifs. L'action de composés oxygénés du chrome, principalement du Cr^{VI}, sur les hydrocarbures et plus particulièrement les oléfines, a fait l'objet de nombreuses études qui nous ont incité à choisir cet élément. Au cours des réactions d'oxydation des oléfines par des composés du chrome tels que CrO_2Cl_2, $CrO_2(CH_3COO)_2$ ou H_2CrO_3, un époxyde se formerait soit comme produit intermédiaire soit comme produit final de la réaction. Du fait de la formation d'un cycle transitoire à 3 chainons, l'oxydation par le chrome VI rappelle l'addition de Cl_2 ou Br_2 sur les doubles liaisons oléfiniques.

Dans le cas de l'oxydation du styrène par CrO_2Cl_2 (12), après hydrolyse, on obtient du phénylacétaldéhyde et du benzaldéhyde et l'intermédiaire serait un complexe activé époxydique (13).

Dans certains cas, on obtient l'époxyde. Il en est notamment ainsi pour le squalène qui soumis à l'action de $CrO_2(CH_3COO)_2$ en solution dans le sulfure de carbone, donnerait uniquement des époxydes. Il a été montré de plus, que seuls les époxydes trans se forment (14). Une époxydation stéréospécifique se produirait également pour le butène lorsqu'il est traité par CrO_3 dans l'acide acétique (15). De même on obtient avec 20 % de rendement de l'époxybutane-cis à partir du butène-2-cis et de l'époxydebutane-trans à partir du butène-2-trans.

Mais ces exemples d'époxydation par des composés du Cr VI restent en nombre limité. Fréquemment l'action de composés oxygénés du Cr VI sur des oléfines conduit à des produits d'oxydation surtout en position allylique (16). Selon AWASTHY et ROCEK (13) l'oxydation allylique serait due à la présence d'états

de valence intermédiaire du chrome et ne représenterait pas l'action du chrome VI seul. Quant aux époxydes formés au cours de ces réactions, ROCEK et DROZD (16) pensent qu'il s'en forme des quantités importantes, mais que ces époxydes sont en partie détruits par une oxydation ultérieure. D'après ces auteurs, l'oxydation allylique serait due à du Cr IV et ne passerait pas par l'intermédiaire d'époxydes. La littérature fait également état du complexe $CrO_3(Py)_2$ capable d'oxyder en position allylique les cyclohexènes substitués et les stéroïdes à température ambiante dans un solvant tel que le dichlorométhane (17).

Nous avons envisagé de modifier la réactivité de CrO_3 par utilisation de ligands susceptibles d'éviter les oxydations consécutives des produits primaires et peut être d'aboutir à un cycle catalytique.

II.2.2. Expériences effectuées

a) CrO_3

On a donc essayé de synthétiser divers complexes organiques de CrO_3. Outre que la présence de ligands peut influer sur la réactivité de l'oxygène lié au chrome, elle doit faciliter la solubilisation du Cr VI dans les solvants organiques. Parmi les composés de CrO_3 obtenus avec des ligands organiques tels que l'hexaméthylphosphorotriamide (noté HMPT), l'oxyde de picoline, l'oxyde de triphénylphosphine et la diméthylformamide, seul le complexe avec HMPT présente une solubilité suffisante dans les solvants organiques courants et a été retenu. Le complexe $CrO_3(HMPT)_2$ sous Argon en solution dans le chlorure de méthylène oxyde la triphénylphosphine.

L'oxyde de triphénylphosphine est mis en évidence par spectroscopie infrarouge. Cependant en présence d'oxydène moléculaire, l'oxydation ne se poursuit pas : le système n'est pas catalytique. On a étudié succinctement la réaction de ce composé sur deux oléfines : l'octène-1 et le cyclohexène. En analysant la solution réactionnelle par chromatographie en phase gazeuse, aucun produit d'oxydation n'a été décelé pour l'octène-1. Par contre le cyclohexène a donné lieu à la formation de composés d'oxydation allylique : le cyclohexénol et la cyclohexénone. (tableau I, I bis).

b) $CrO_2(CH_3COO)_2$

Dans le but de réaliser des époxydations, on a synthétisé l'acétate de chromyle $CrO_2(CH_3COO)_2$. Nous avons fait réagir ce composé en solution dans le tétrachlorure de carbone sur différentes oléfines : le cyclohexène, le méthyl-2 butène-1, le méthyl-2 butène-2, l'hexène-2 et l'octène-1. Seul le cyclohexène permet l'obtention des dérivés correspondant à l'oxydation

en ∝ de la double liaison : cyclohexénol et cyclohexénone (tableau I bis). Pour les autres oléfines, on ne décèle à la chromatographie aucun produit d'oxydation. Cependant l'époxycyclohexane ne semble pas être un intermédiaire dans l'oxydation allylique du cyclohexène. En présence de $CrO_3(HMPT)_2$ ou de $CrO_2(CH_3COO)_2$ l'époxyde ne donne ni cyclohexénol ni cyclohexénone. Cela confirmerait les données de la littérature précisant que l'époxyde et les produits en résultant d'une part, et les produits d'oxydation allylique d'autre part, se forment de façon distincte.

Après réaction entre les oléfines et les composés oxo du chrome VI, les solutions prennent une coloration verte qui caractérise le chrome au degré d'oxydation III ; celui-ci est relativement stable pour le chrome qui, à cet état de valence, ne subit plus de réoxydation par l'oxygène. Ceci a été confirmé par exemple dans le cas de $Cr(S_2CNEt_2)_3$ qui, en solution dans le dichloréthane, n'absorbe pas d'oxygène moléculaire et ne catalyse par l'oxydation de PPh_3.

Les essais effectués sur le chrome ont été négatifs du point de vue de la catalyse de l'oxydation par l'oxygène moléculaire ; la principale difficulté paraît résider dans la recherche de ligands susceptibles d'empêcher le chrome de passer du degré d'oxydation VI au degré III trop stable pour permettre une réoxydation par l'oxygène.

TABLEAU I

Complexes utilisés	Substrat	Activité catalytique
$Mo\,[(nPr)_2NCOS]_2$	PPh_3	nulle
$Mo_2O_3(S_2CNEt_2)_2(CH_3COO)_2$	PPh_3	nulle
$MoOS\,[(nBu)_2NCS_2]$	PPh_3	nulle
$CrO_3\ (HMPT)_2$	PPh_3	nulle

TABLEAU I BIS

Complexes utilisés	Oléfines	Produit d'oxydat. stoech. décelés
$CrO_3(HMPT)_2$	Octène-1	—
	Cyclohexène	Cyclohexénol Cyclohexénone
$CrO_2(CH_3COO)_2$	Méthyl-2 butène-1	—
	Méthyl-2 butène-2	—
	Hexène-2	—
	Octène-1	—
	Cyclohexène	Cyclohexénol cyclohexénone

III - IMPORTANCE DES LIGANDS SOUFRES DANS L'OXYDATION CATALYTIQUE DE PPh_3

Cas du dithiocarbamate de manganèse

Le manganèse suit le chrome dans la classification périodique des éléments et comme lui, le manganèse aux valences élevées est un oxydant puissant.

Le système manganèse-oxygène, très complexe, offre une gamme de degrés d'oxydation du métal compris entre II et IV avec de nombreux exemples d'oxydes dans lequel le métal est à un degré d'oxydation fractionnaire : Mn_3O_4, Mn_5O_8, Mn_7O_{12} $6H_2O$, Mn_7O_{13} $5H_2O$ (18). Les divers essais effectués par BARRAL sur le molybdène ayant montré que seul le dithiocarbamate permettait d'obtenir un système catalytique, nous avons envisagé de synthétiser des dithiocarbamates de manganèse. Nous avons examiné le cas de $Mn(S_2CNEt_2)_2$ et de $MnO(S_2CNEt_2)_2$. Le manganèse dans ses états de valence élevée n'a pas été retenu à cause de leur caractère trop oxydant.

III.1. ETUDE DESCRIPTIVE DE L'OXYDATION DE LA TRIPHENYLPHOSPHINE CATALYSEE PAR LES DITHIOCARBAMATES DE MANGANESE

III.1.1. Complexes utilisés

a) $Mn(S_2CNEt_2)_2$

Ce complexe a été décrit dans la littérature (19). C'est un composé jaune obtenu sous Argon par action d'une solution aqueuse d'un sel de manganèse II sur une solution aqueuse de $NaS_2CNEt_2,3H_2O$. Le complexe est très sensible à l'air et devient progressivement violet. Il est soluble dans des solvants basiques comme la DMF, la pyridine ou le HMPT. Il est par contre peu soluble dans des solvants chlorés comme le dichloréthane. Les solutions de ce complexe extrêmement sensibles à l'oxygène sont de couleur violette même sous Argon.

b) $MnO(S_2CNEt_2)_2$

Ce complexe est obtenu de la même façon que le précé-

dent mais à l'air libre. Après lavage à l'alcool et sèchage sur P_2O_5, il se présente sous l'aspect d'une poudre violette. Sa solubilité dans les solvants organiques est plus grande que celle de $Mn(S_2CNEt_2)_2$. Tous les essais de recristallisation se sont avérés infructueux.

La réaction qui permet de l'obtenir est pratiquement quantitative :

$$Mn(CH_3COO)_2 . 4H_2O + 2NaS_2CNEt_2 . 3H_2O \xrightarrow{air} MnO(S_2CNEt_2)_2$$

Le rendement en $MnO(S_2CNEt_2)_2$ est de 96 %.

Une analyse élémentaire rend compte de la formulation avec une bonne précision (Tableau II).

TABLEAU II

$MnO(S_2CNEt_2)_2$

	C	H	N	S	O	Mn
Pourcentages calculés	32,69	5,45	7,63	34,87	4,36	14,98
Pourcentages Trouvés	32,79	5,52	7,72	34,84	4,28	15,10

Le composé n'ayant pu être obtenu à l'état de cristaux de taille suffisante, il n'a pas été possible d'en établir la structure.

c) Spectres infrarouges

Les spectres de $Mn(S_2CNEt_2)_2$ et $MnO(S_2CNEt_2)_2$ sont très voisins. Pour $MnO(S_2CNEt_2)_2$ on note une bande à 840cm^{-1} attribuable d'après la littérature (20) au groupe Mn = O. Dans la DMF, il apparaît également des bandes à 670 et 630cm^{-1} moins bien résolues mais attribuables à des liaisons Mn-O-Mn. La DMF a la propriété de faire passer les composés oxo Mn = O en composés "catena" du type -Mn-O-Mn-O-. Cependant la bande à 840cm^{-1} ne disparaissant pas entièrement, le composé doit exister sous ses deux formes dans la DMF.

III.1.2. Description des réactions d'oxydation catalytique de PPh_3

a) $MnO(S_2CNEt_2)_2$

Ce composé a été testé comme catalyseur de l'oxydation de la triphénylphosphine par l'oxygène moléculaire. Les essais ont été effectués avec différents solvants : le chlorobenzène, le diméthylsulfoxyde, le dichloréthane, et la diméthylformamide. C'est ce solvant qui a été utilisé dans la plupart des expériences car c'est un solvant complexant qui permet de solubiliser les oxydes du manganèse.

Dans ces conditions opératoires on a vérifié que l'autoxydation de PPh_3 était négligeable. De plus les dialkyldithiocarbamates sont des inhibiteurs d'oxydation radicalaire par l'oxygène moléculaire. On peut donc éliminer l'hypothèse d'une réaction de type radicalaire étrangère à la catalyse. La réaction d'oxydation catalytique donne naissance à l'oxyde PPh_3O qui a été mis en évidence par spectroscopie infrarouge. Le catalyseur qui a été préalablement soumis à l'oxygène, permet l'absorption d'une quantité d'oxygène qui correspond à la stoechiométrie,

$$PPh_3 + 1/2\ O_2 \longrightarrow PPh_3O$$

L'activité de $MnO(S_2CNEt_2)_2$ est comparable à celle de $MoO_2(S_2CNEt_2)_2$. (voir figure 18).

b) $Mn(S_2CNEt_2)_2$

Ce composé catalyse également l'oxydation de la triphénylphosphine en solution dans la DMF, par l'oxygène moléculaire. La figure 1 montre que $Mn(S_2CNEt_2)_2$ et $MnO(S_2CNEt_2)_2$ oxydés préalablement à l'introduction de PPh_3 donnent lieu à des courbes d'aborption voisines, toutes conditions égales par ailleurs. Cette constatation laisse penser que le dithiocarbamate de manganèse introduit sous forme de $MnO(S_2CNEt_2)_2$ ou de $Mn(S_2CNEt_2)_2$ et préalablement oxydé, conduit au même système catalytique dans l'oxydation de la triphénylphosphine. Nous avons essayé de connaître les divers éléments du système catalytique et pour cela nous avons étudié l'oxydation du catalyseur.

III.1.3. Oxydation du catalyseur et mise en évidence des différentes formes du système catalytique

Les composés $MnO(S_2CNEt_2)_2$ et $Mn(S_2CNEt_2)_2$ en solu-

tion dans les solvants organiques subissent une oxydation par l'oxygène moléculaire. Les solvants utilisés ont été le dichloréthane et la DMF. Nous avons plus particulièrement étudié $MnO(S_2CNEt_2)_2$ plus facile à manipuler à cause de sa stabilité à l'état solide et présentant une meilleure solubilité que le composé $Mn(S_2CNEt_2)_2$.

a) oxydation de $MnO(S_2CNEt_2)_2$

• Mise en évidence des produits formés

Dans le dichloréthane et dans la DMF, l'oxydation effectuée à 50°C conduit à la formation de deux composés, d'une part un composé blanc qui est du disulfure de tétraethylthiurame $Et_2N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-S-S-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-N\ Et_2$, d'autre part une forme oxydée du manganèse.

Le disulfure de tétraethylthiurame a été isolé, cristallisé et mis en évidence par spectroscopie infrarouge, et analyse élémentaire (Tableau III). On notera que la méthode qui a été utilisée pour doser le soufre donne des valeurs légèrement par défaut. Ces éléments permettent de différencier le composé obtenu du monosulfure de tétraethylthiurame qui par ailleurs est jaune.

TABLEAU III

Pourcentages calculés	C	H	N	S
pour $Et_2N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-S-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-N\ Et_2$	46	7,6	10,6	36,3
pour $Et_2N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-S-S-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-N\ Et_2$	40,54	6,75	9,45	43,24
trouvés	41	6,8	9,6	38,5

Suivant la nature du solvant la forme oxydée du manganèse peut précipiter ou rester en solution. Dans un solvant non complexant comme le dichloréthane, elle précipite dès sa formation. Dans un solvant complexant comme la DMF, elle reste en solution. On l'isole par précipitation et lavage à l'éther. Les spectres de diffraction X du produit précipité, identiques dans les deux cas, révèlent que cette poudre

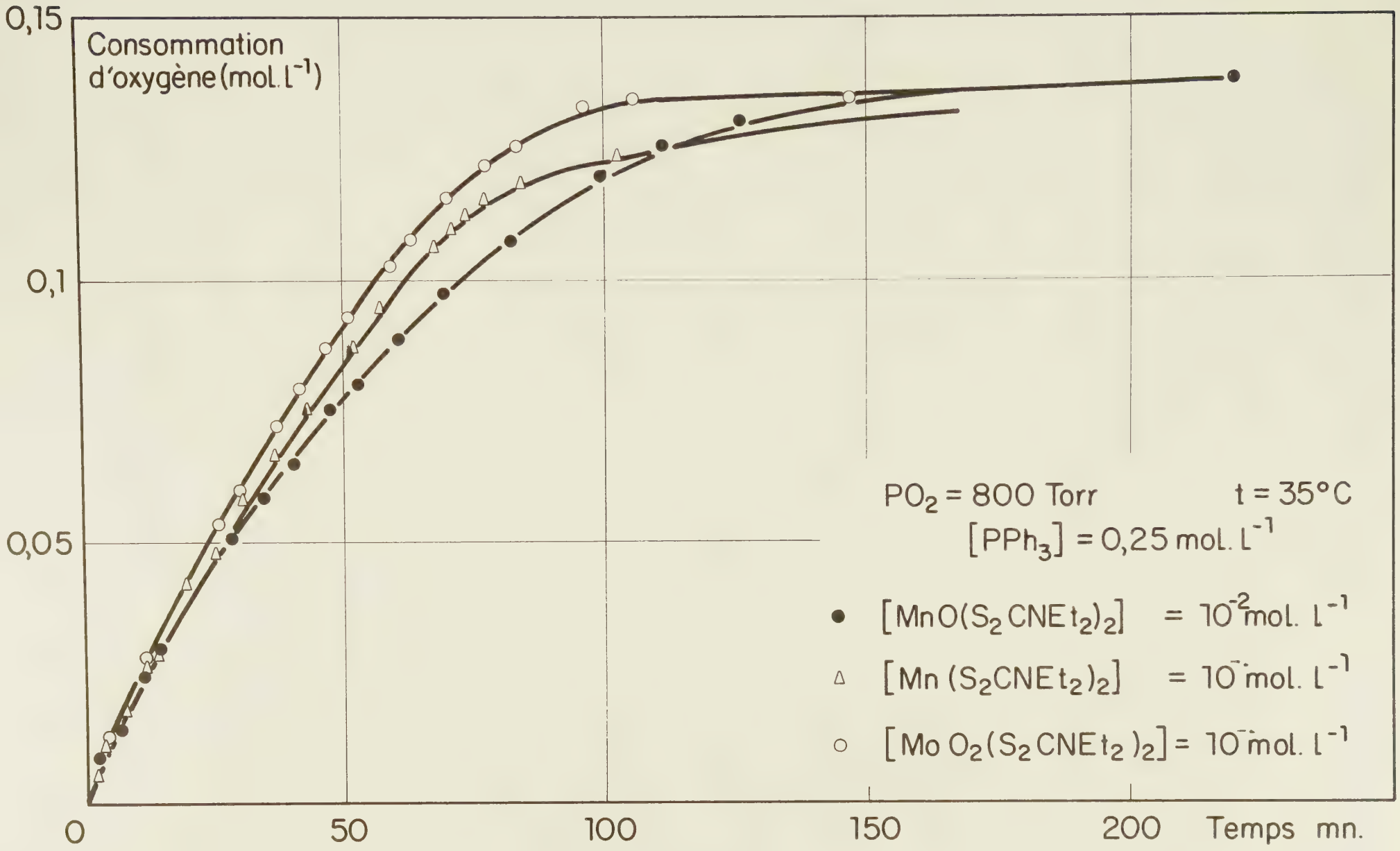

0,15
0,1
0,05
Consommation d'oxygène (mol. l⁻¹)
0
50
100
150
200
Temps mn.
PO2 = 800 Torr
t = 35°C
[PPh3] = 0,25 mol. l⁻¹
[MnO(S2CNEt2)2] = 10⁻² mol. l⁻¹
[Mn(S2CNEt2)2] = 10⁻² mol. l⁻¹
[MoO2(S2CNEt2)2] = 10⁻² mol. l⁻¹

Figure 1

est constituée en partie de Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 seuls, ou en mélange (la méthode utilisée ne permettant pas de faire la distinction).

Le manganèse a été dosé par fluorescence X. Cette forme oxydée se dissout difficilement et les dosages donnent un pourcentage de 47,8 % et 41,4 %, en manganèse suivant que l'oxydation a eu lieu respectivement dans la DMF ou le dichloréthane. L'analyse élémentaire pour C, H, N, et S montre que ces éléments se trouvent à l'état de traces ce qui laisse supposer que le composé isolé est un oxyde de manganèse. Cependant, au sein de la DMF, le manganèse se trouve sous une forme oxydée complexée différente du composé qui a été isolé.

Spectre IR

Le spectre IR de la forme oxydée du manganèse, dans le nujol est très mal résolu ; mais en solution dans la DMF, il apparaît une bande à 860cm^{-1} et 2 bandes dans la région 600-700cm^{-1}. Par rapport au spectre de $MnO(S_2CNEt_2)_2$, il y a disparition de la bande à 840cm^{-1} au profit de la bande à 860cm^{-1} et les bandes de la région 600-700cm^{-1} sont plus intenses. La littérature (20) situe les bandes Mn = O entre 800 et 900cm^{-1} et les bandes -Mn-O-Mn- entre 600 et 700cm^{-1}.

- Stoechiométrie de la réaction de $MnO(S_2CNEt_2)_2$ avec l'oxygène dans la DMF

La figure 2 donne l'allure du phénomène d'oxydation de $MnO(S_2CNEt_2)_2$ dans la DMF à 50°C. Des séries de manipulations ont été effectuées à 50°C pour chiffrer le nombre d'atomes d'oxygène absorbés par atome de manganèse. La moyenne des résultats obtenus donne 1,02 ce qui revient à obtenir un composé de formule brute : $MnO_2(DMF)_x$. Ce composé complexé dans la DMF qui, d'après les données infrarouges, présente des liaisons Mn = O et Mn-O-Mn, est sans doute de la forme :

$$-\underset{(DMF)_x}{\overset{O}{\overset{\|}{Mn}}}-O-\underset{(DMF)_x}{\overset{O}{\overset{\|}{Mn}}}-O-\underset{(DMF)_x}{\overset{O}{\overset{\|}{Mn}}}-$$

La réaction d'oxydation serait alors :

$$MnO(S_2CNEt_2)_2 + 1/2\ O_2 \xrightarrow{DMF} -\left[-MnO_2(DMF)_x-\right]- + Et_2N-\underset{S}{\overset{S}{\overset{\|}{C}}}-S-S-\underset{S}{\overset{S}{\overset{\|}{C}}}-NEt_2$$

b) Oxydation de $Mn(S_2CNEt_2)_2$ dans la DMF

$Mn(S_2CNEt_2)_2$ jaune à l'état solide devient violet

à l'air. La littérature (19) le décrit comme un composé très sensible à l'oxygène. Son oxydation dans la DMF conduit à une absorption d'oxygène pratiquement égale au double de la quantité absorbée par $MnO(S_2CNEt_2)_2$. L'oxydation donne un produit marron polymérique ainsi que $Et_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NEt_2$.

Par ailleurs l'oxydation catalytique de PPh_3 en présence de $MnO(S_2CNEt_2)_2$ préalablement oxydé ou en présence de $Mn(S_2CNEt_2)_2$ préalablement oxydé et à la même concentration, conduit à des courbes d'absorption d'oxygène semblables comme le montre la figure 1. Ce qui laisse penser comme on l'a déjà vu, que l'on aboutit au même système catalytique en introduisant le manganèse sous forme de $Mn(S_2CNEt_2)_2$ ou de $MnO(S_2CNEt_2)_2$. Ceci justifie le choix que nous avons fait en étudiant uniquement le système obtenu à partir de $MnO(S_2CNEt_2)_2$.

La réaction d'oxydation de $Mn(S_2CNEt_2)_2$ serait :

$$Mn(S_2CNEt_2)_2 + O_2 \xrightarrow{DMF} -\left[-MnO_2(DMF)_x-\right]- + Et_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NEt_2$$

III.1.4. Activité catalytique dans l'oxydation de PPh_3 de $-\left[MnO_2(DMF)_x\right]-$ et de $Et_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NEt_2$ pris séparément

a) $-\left[-MnO_2(DMF)_x-\right]-$

Ce composé oxydé a été isolé sous forme de poudre marron. Au cours des opérations de lavage par des non solvants, il perd la DMF coordinée. Cette forme oxydée remise en solution dans la DMF sous Argon, se solubilise très mal. Ce composé a été essayé comme catalyseur d'oxydation de la triphénylphosphine à 50°C dans la DMF. L'activité catalytique de $-\left[MnO_2(DMF)_x\right]-$ seul est nulle. Cependant l'addition à la solution de $Et_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NEt_2$ redonne au système une activité catalytique comparable à celle de $MnO(S_2CNEt_2)_2$.

b) $Et_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NEt_2$

En présence de $MnO(S_2CNEt_2)_2$ à 50°C dans la DMF, PPh_3 s'oxyde catalytiquement. Il est à observer toutefois qu'en remplaçant $MnO(S_2CNEt_2)_2$ par $Et_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NEt_2$ à la

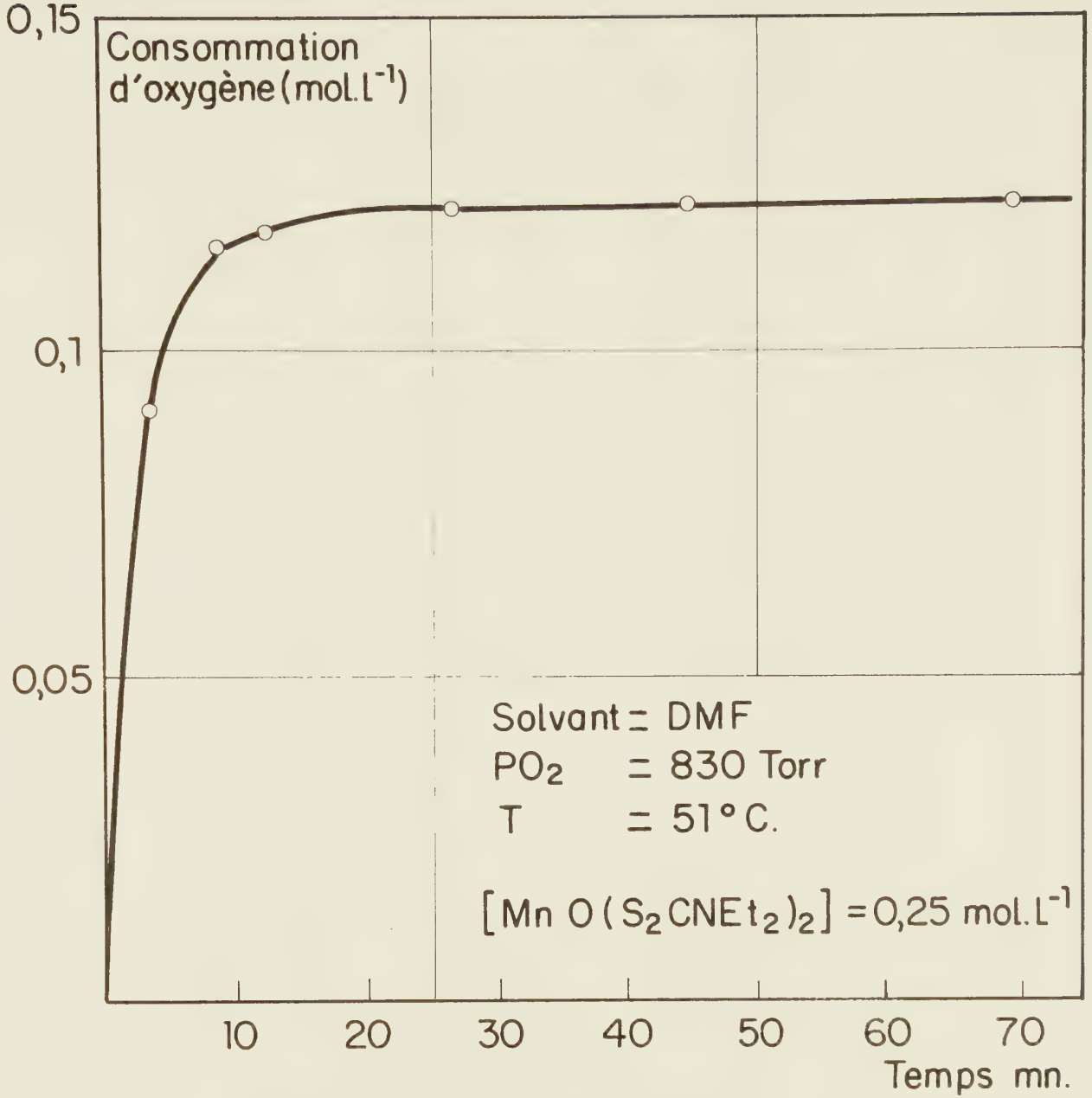

0,15
Consommation
d'oxygène (mol.l^{-1})
0,1
0,05
Solvant = DMF
PO_2 = 830 Torr
T = 51° C.
[Mn O (S_2CNEt_2)$_2$] = 0,25 mol.l^{-1}
10
20
30
40
50
60
70
Temps mn.

Figure 2

même concentration, l'oxydation catalytique de PPh_3 a lieu mais à une vitesse très faible (Figure 3). En l'absence de manganèse, toutes choses égales par ailleurs, la vitesse initiale est divisée par un facteur 18 environ.

On peut donc considérer la réaction d'oxydation de PPh_3 en présence de disulfure comme secondaire par rapport à la catalyse par le système manganèse-dithiocarbamate.

III.2. ACTION DU SUBSTRAT SUR LES DIFFERENTES FORMES DU CATALYSEUR

III.2.1. Action de PPh_3 sur $MnO(S_2CNEt_2)_2$

Nous avons fait réagir PPh_3 et $MnO(S_2CNEt_2)_2$ en solution dans le chlorure de méthylène à 50°C sous atmosphère d'Argon. Après 3 heures de réaction, la solution a été chromatographiée sous Argon sur colonne d'alumine avec du benzène comme éluant. Deux couches apparaissent. Une couche de couleur jaune pouvant être attribuée à la présence de $Mn(S_2CNEt_2)_2$ qui s'est formé et une couche violette attribuable à $MnO(S_2CNEt_2)_2$ n'ayant pas réagi.

La solution recueillie sous Argon est incolore et ne contient pas de dithiocarbamates de manganèse, l'élution des dérivés organométalliques extrêmement lente n'ayant pas été menée à son terme. Après évaporation du benzène et du dichloréthane et traitement par l'alcool, nous avons pu isoler du sulfure de triphénylphosphine PPh_3S et de l'oxyde de triphénylphosphine PPh_3O.

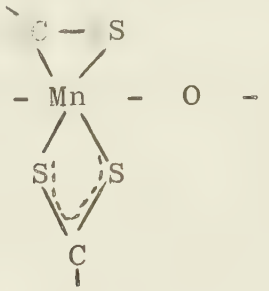
Cette réaction a également été effectuée dans la DMF sous Argon à 50°C pendant 4 heures. La spectroscopie infrarouge de la solution revèle la présence de bandes à 715 et 720cm^{-1} caractéristiques de PPh_3S et PPh_3O. Ces bandes sont très voisines, souvent confondues ne permettent pas de doser PPh_3O de manière précise.

La présence du sulfure PPh_3S interfère sur le dosage de PPh_3O.

Ces constatations font apparaître que PPh_3 réagit avec l'oxygène oxo du manganèse et également avec le ligand qui est dégradé.

L'oxydation de PPh_3 en PPh_3O se fait vraisemblable-

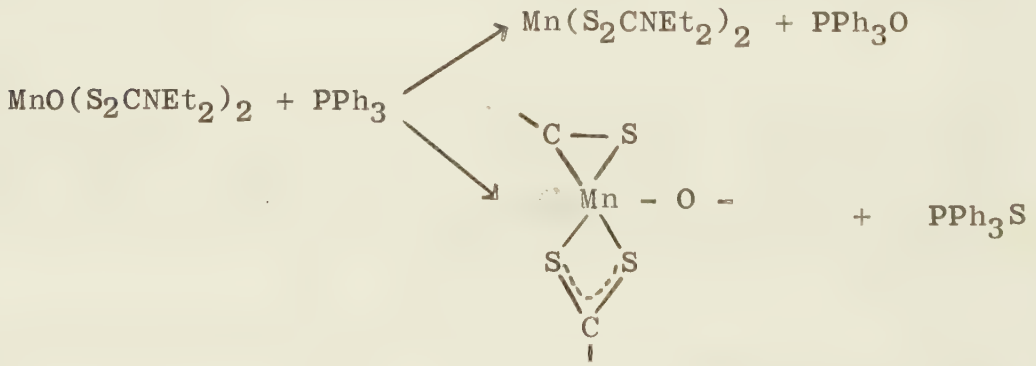
ment par la forme monomère du dithiocarbamate de manganèse $(S_2CNEt_2)_2Mn= O$. Dans les complexes organométalliques, l'oxygène oxo des groupements du type M = O est en général plus réactif que l'oxygène en pont des groupement du type M-O-M décelés par IR. Mais parallèlement à cette réaction d'oxydation de la phosphine a lieu également une réaction de dégradation du ligand qui donne naissance à PPh_3S et un composé du manganèse que nous supposons être du type :



En effet, au cours de la réaction d'oxydation de PPh_3 par $MnO(S_2CNEt_2)_2$, il n'a pas été isolé de ligand que ce soit sous forme de monosulfure $Et_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NEt_2$, ou de disulfure $Et_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NEt_2$

ce qui laisse penser que le ligand, même après avoir perdu un atome de soufre, reste coordiné au manganèse par des liaisons comparables à celles qui existent dans le dimère $Mo_2(S_2CNR_2)_4$.

Nous traduirons l'action de $MnO(S_2CNEt_2)_2$ par les réactions :



III.2.2. Action de PPh_3 sur $Et_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NEt_2$

Au cours des oxydations catalytiques de PPh_3 par $MnO(S_2CNEt_2)_2$, on constate que lorsqu'on utilise le catalyseur en quantité telle que le rapport des concentrations $\frac{[MnO(S_2CNEt_2)_2]}{[PPh_3]}$ soit au moins égal ou supérieur à 1/5, il

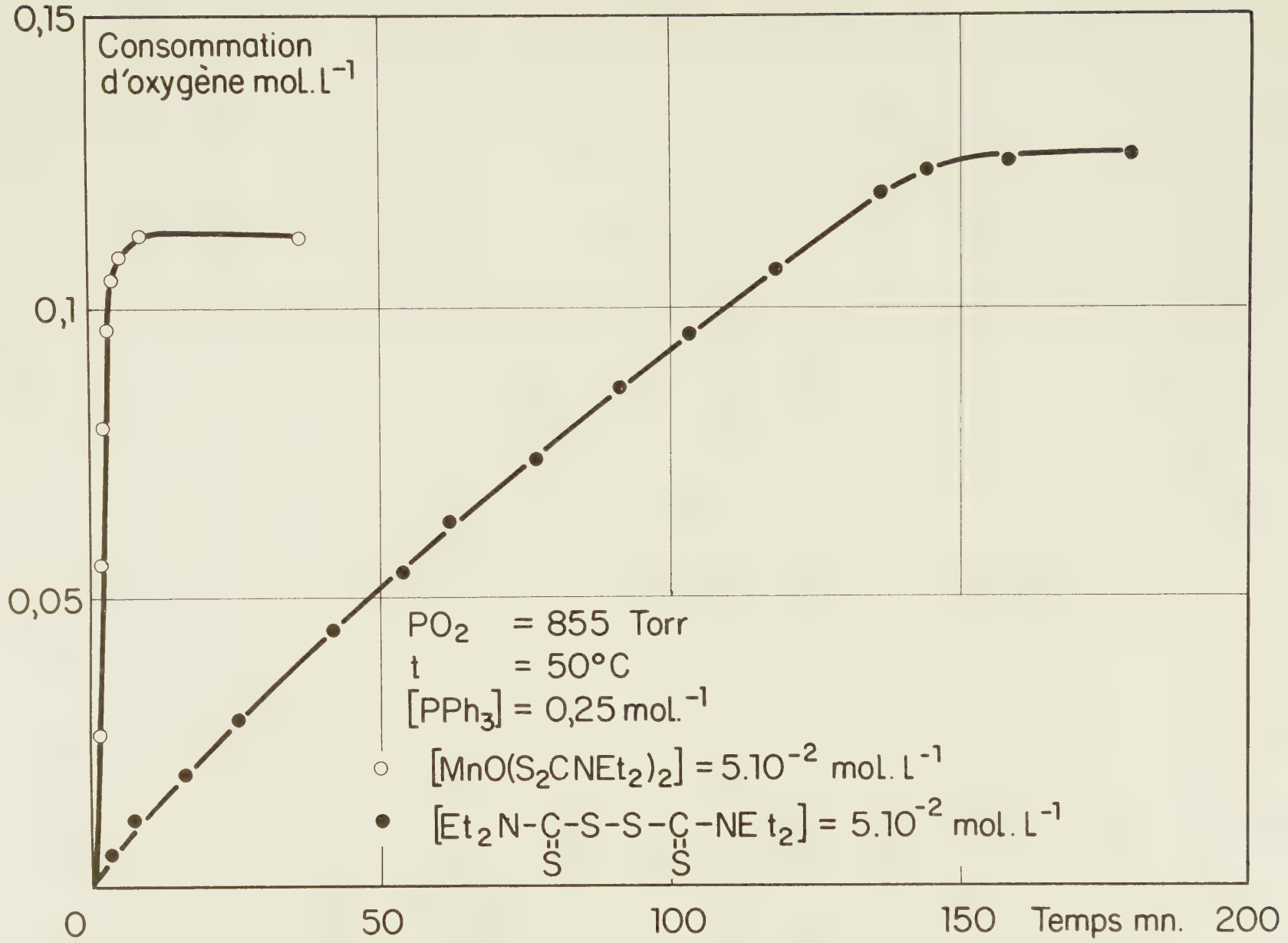

0,15
Consommation
d'oxygène mol. L^{-1}
0,1
0,05
PO_2 = 855 Torr
t = 50°C
$[PPh_3]$ = 0,25 mol.$^{-1}$
○ $[MnO(S_2CNEt_2)_2] = 5.10^{-2}$ mol. L^{-1}
● $[Et_2N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-S-S-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-NEt_2] = 5.10^{-2}$ mol. L^{-1}
0
50
100
150
Temps mn.
200

Figure 3

est possible d'oxyder successivement plusieurs quantités de PPh_3 avec la même solution catalytique. On note cependant qu'à chaque nouvelle oxydation catalytique de PPh_3 la vitesse d'oxydation décroît. L'addition de $Et_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NEt_2$ au milieu réactionnel fait croître à nouveau l'activité (figure 4). Ces constatations font penser qu'au cours des oxydations, $Et_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NEt_2$ est consommé.

Nous avons vérifié l'action de PPh_3 sur $Et_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NEt_2$. D'après les données de la littérature (21) PPh_3 en présence de disulfure RSSR donnerait PPh_3S et RSR en passant par l'intermédiaire d'un composé $PPh_3(RS)_2$ qui n'a pas été isolé.

$$PPh_3 + RSSR \longrightarrow PPh_3[RS]_2 \longrightarrow PPh_3S + RSR$$

Les expériences effectuées sous Argon dans la DMF à 50°C ont montré qu'en présence de $Et_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NEt_2$, la triphénylphosphine conduisait à la formation de monosulfure de tétraethylthiurame $Et_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NEt_2$ et de PPh_3S que l'on a isolé et mis en évidence par spectroscopie infrarouge.

III.2.3. Action de PPh_3 sur la forme oxydée $-[-MnO_2(DMF)_x-]-$

La forme oxydée du manganèse isolée sous forme de poudre se dissout mal dans la DMF. En présence de PPh_3 sous Argon il n'y a pas de formation d'oxyde de phosphine. Cependant l'addition de $Et_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NEt_2$ sous Argon conduit à l'apparition d'une couleur violette, à la solubilisation de la forme oxydée du manganèse et à l'apparition d'une bande infrarouge dans la région $718cm^{-1}$.

Comme il n'y a pas réaction directe entre PPh_3 et $-[MnO_2(DMF)_x]-$ on peut proposer les réactions suivantes :

$$PPh_3 + Et_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NEt_2 \longrightarrow PPh_3(S_2CNEt_2)_2$$

$$PPh_3(S_2CNEt_2)_2 + -[MnO_2(DMF)_x]- \longrightarrow PPh_3 + MnO(S_2CNEt_2)_2$$

On considère qu'il y a réaction entre $\left[MnO_2(DMF)_x\right]$ et $PPh_3(S_2CNEt_2)_2$ car la présence simultanée de PPh_3 et de $Et_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NEt_2$ est nécessaire pour obtenir $MnO(S_2CNEt_2)_2$ à partir de $\left[MnO_2(DMF)_x\right]$. Le rôle de PPh_3 est de scinder la molécule de $Et_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NEt_2$ pour permettre une coordination ultérieure sur le manganèse réduit, le disulfure seul ne réagissant pas sur $\left[MnO_2(DMF)_x\right]$.

III.3. PROPOSITION D'UN SCHEMA REACTIONNEL

Les résultats expérimentaux obtenus montrent la complexité du système due en partie à la dégradation de $MnO(S_2CNEt_2)_2$ par oxydation. D'après ces constatations, nous avons essayé de rendre compte du processus catalytique en proposant un schéma réactionnel.

Nous considèrerons l'oxydation de PPh_3 par $MnO(S_2CNEt_2)_2$ comme négligeable dans l'oxydation catalytique de PPh_3. Comme nous l'avons vu précédemment cette oxydation n'est pas sélective et conduit parallèlement à la formation de PPh_3O et de PPh_3S. On peut admettre qu'au cours de la réaction, $MnO(S_2CNEt_2)_2$ subit immédiatement une oxydation pour donner la forme oxydante $\left[MnO_2(DMF)_x\right]$ qui réagit avec la triphénylphosphine associée au disulfure $Et_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NEt_2$.

Le schéma global de principe peut s'écrire :

$$MnO(S_2CNEt_2)_2 + 1/2\ O_2 \xrightarrow{DMF} \left[MnO_2(DMF)_x\right] + Et_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NEt_2$$

$$PPh_3 + Et_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NEt_2 \longrightarrow PPh_3(S_2CNEt_2)_2$$

$$PPh_3(S_2CNEt_2)_2 + \left[MnO_2(DMF)_x\right] \longrightarrow MnO(S_2CNEt_2)_2 + PPh_3O$$

$$PPh_3(S_2CNEt_2)_2 \longrightarrow PPh_3S + Et_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S- \quad -\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NEt_2$$

réaction secondaire :

$$PPh_3 + 1/2\ O_2 \xrightarrow[DMF]{Et_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NEt_2} PPh_3O$$

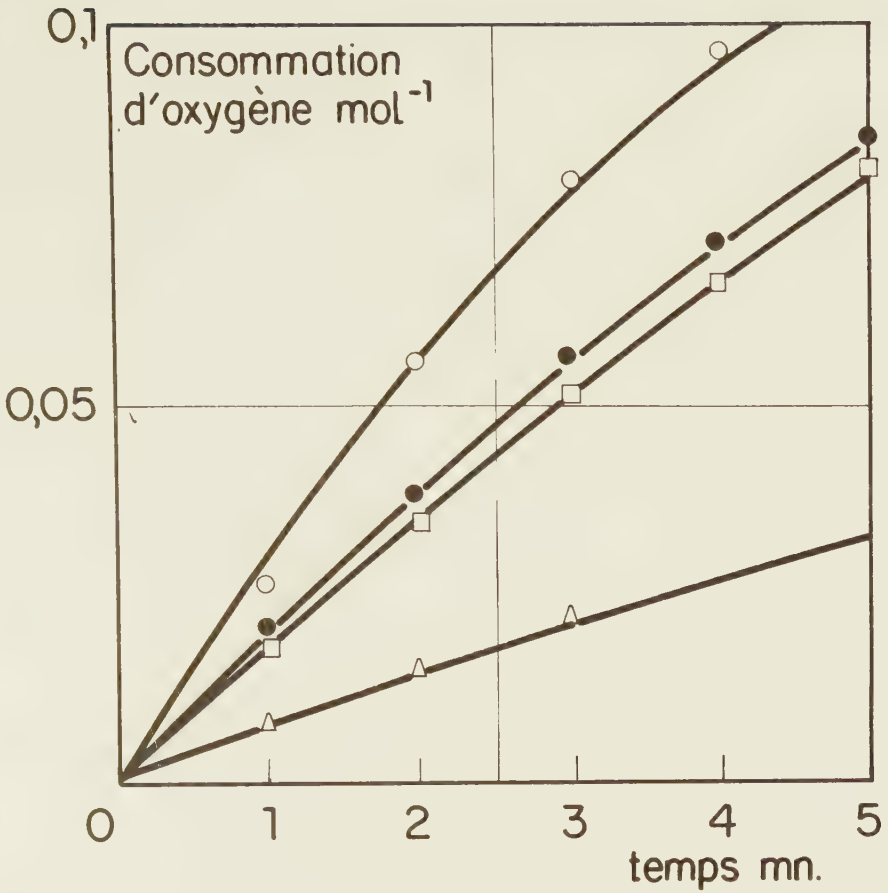
Nous avons remarqué qu'au cours des oxydations de PPh_3 catalysées par $MnO(S_2CNEt_2)_2$, l'activité catalytique de la solution décroît lorsqu'on utilise cette solution pour oxyder successivement plusieurs quantités de PPh_3 (figure 4). Il en est de même lorsqu'on utilise comme catalyseur une concentration 20 fois plus faible de $MnO(S_2CNEt_2)_2$. L'addition de $Et_2N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-S-S-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-NEt_2$ au milieu réactionnel permet de rétablir l'activité du système. Le disulfure qui s'avère nécessaire dans le processus catalytique se consomme par réaction avec PPh_3.

Le système catalytique peut être également obtenu en introduisant dans une solution de PPh_3 du manganèse II sous forme d'acétate et du disulfure de tétraethylthiurame. La présence de PPh_3 permet par scission du disulfure, la formation de $Mn(S_2CNEt_2)_2$ et on est ramené au système catalytique précédent.

Le cas de l'oxydation catalytique de PPh_3 par les dithiocarbamates de manganèse appraît plus complexe que celui de l'oxydation catalysée par les dithiocarbamates de molybdène. Si dans les deux cas, la présence de dithiocarbamates permet la fixation d'oxygène moléculaire par le dérivé organométallique, dans celui du manganèse la dissociation du complexe oxygéné fait que la réduction du dérivé oxo par PPh_3 ne devient possible qu'après complexation de cette dernière par un dérivé proche de la structure d'un dithiocarbamate. L'étude cinétique approfondie de ce système dépassait le cadre de notre travail et n'a donc pas été faite.

Nous avons également examiné le comportement vis-à-vis de l'oxygène moléculaire de dérivés organométalliques du manganèse obtenus en utilisant comme ligand la base de Schiff résultant de l'action de l'éthylènediamine sur l'aldéhyde salicylique. Nous avons synthétisé les composés Mn(salen), $[Mn(salen)]_2O_2$ et $[Mn(salen)-O-]_n$ d'après les modes de préparation indiqués dans la littérature (20). L'activité catalytique de ces composés dans l'oxydation de PPh_3 en solution dans la DMF, s'est révélée nulle.

Selon les résultats que nous avons obtenus dans le cas du manganèse et ceux publiés par BARRAL dans le cas du molybdène, les dithiocarbamates apparaissent comme des ligands privilégiés permettant à température modérée, la fixation d'oxygène moléculaire sous la forme de dérivés oxo. Cela paraît indiquer que les atomes de soufre du ligand jouent un rôle spécifique à l'égard de cette activité ; on peut d'ailleurs observer que dans le cas du fer, seuls les dithiolates sont connus comme étant des catalyseurs d'oxydation de PPh_3 (29). Compte tenu des observations qui précèdent nous avons cherché à obtenir d'autres systèmes catalytiques en utilisant comme ligands des composés soufrés autres que les dithiocarbamates avec le molybdène comme métal qui donne des systèmes plus simples que le manganèse.



PO = 855 Torr t = 50°C.

$[Mn\ O(S_2CNEt_2)_2] = 5.10^{-2}$ mol. l^{-1}

Meme solution catalytique

Oxydations successives de plusieurs quantités identiques de PPh_3

$[PPh_3] = 0,25$ mol. l^{-1}

- ○ 1° Oxydation
- □ 2° "
- △ 3° "
- ● Addition de $Et_2N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-S-S-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-NEt_2$

$[Et_2N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-S-S-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-NEt_2] = 5.10^{-2}$ mol. l^{-1}

Figure 4

IV - COMPOSES DU MOLYBDENE AVEC LES ESTERS DE CYSTEINE

COUPLAGE AVEC $FeCl_2$

Notre choix s'est porté sur les esters de la cysteine $HS-CH_2-CH(NH_2)-COOR$. Nous avons mis en évidence l'activité oxydante de ces complexes du molybdène vis-à-vis d'un substrat comme PPh_3 ainsi que leur activité dans l'oxydation catalytique de ce même substrat. Afin d'améliorer l'activité catalytique qui est faible comme nous le verrons par la suite, l'utilisation de couples bimétalliques Fe-Mo a été examinée.

On peut attendre du second métal qu'il participe directement au processus catalytique d'oxydation ou qu'il facilite la réoxydation de la forme réduite du premier. L'emploi de couples de métaux formant un système rédox est d'ailleurs courant en catalyse hétérogène et homogène Pd-Cu, Pd-Hg, Pd-Fe (45).

Nous citerons pour exemple le cas de l'oxydation en phase liquide de l'éthylène en acétaldehyde suivant le procédé SCHMIDT-WACKER (46, 47).

$$CH_2 = CH_2 + PdCl_2 \longrightarrow CH_2 \underset{\downarrow}{\underset{|}{\overset{|}{Pd}}} CH_2 \xrightarrow{+ H_2O} CH_3CHO + Pd^0 + 2HCl$$

$$PdCl_2$$

$$Pd^0 + 2Cu^{2+} \longrightarrow Pd^{2+} + 2Cu^+$$

$$2Cu^+ + 2H^+ + 1/2\ O_2 \longrightarrow 2Cu^{2+} + H_2O$$

Des essais ont d'abord été effectués pour obtenir des complexes oxo bimétalliques Fe-Mo. Bien que de tels composés n'aient pu être mis en évidence et isolés, l'étude de systèmes à deux métaux Fe-Mo qui se révèlent être de bons catalyseurs dans l'oxydation de PPh_3, nous a paru être intéressante, l'approfondissement du rôle respectif des deux métaux pouvant apporter une contribution à la connaissance du processus d'activation de l'oxygène.

IV.1. ETUDE DU CARACTERE OXYDANT DE CES COMPLEXES SUR UN SUBSTRAT TEL QUE PPh_3

IV.1.1. Complexes utilisés

Avec les esters de cysteine, il existe 3 types de composés qui ont été décrits dans la littérature (22). L'ester de cysteine a la possibilité de se fixer au métal par le soufre après perte d'un proton mais également par des liaisons semi-polaires avec l'azote et l'oxygène. Le ligand utilisé ici est l'ester éthylique ; ces composés présentent de nombreuses analogies avec les dithiocarbamates de molybdène tant par leurs aspects que par leurs structures.

- Pour les complexes du Mo VI, il s'agit de :

  $MoO_2(S\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOEt)_2$

- Pour les complexes du Mo V, il s'agit de :

  $Mo_2O_3(S\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOEt)_4$ et de
  $Mo_2O_4(S\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOEt)_2$.

Pour plus de commodité par la suite, nous désignerons par L le ligand.

a) synthèses

$MoO_2(S\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOEt)_2$:

Dioxo (L cysteinato ethylester) molybdène VI.
C'est un composé jaune soluble dans les solvants organiques. Il est obtenu à l'air par action d'une solution aqueuse de molybdate de sodium sur une solution de chlorhydrate d'ester de cysteine (22).

$Mo_2O_3(S\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOEt)_4$

μ-oxo-bis [oxo bis-(L cysteinato ethylester) molybdène V].
C'est un composé violet soluble dans les solvants organiques. La littérature (22) donne une préparation par action à l'air à 0°C d'une solution aqueuse de $MoCl_5$ sur une solution aqueuse du chlorhydrate d'ester de cysteine. Cette préparation présentant l'inconvénient de donner un composé légèrement oxydé en MoO_2L_2, nous avons mis au point une nouvelle méthode pour obtenir un composé plus pur (voir partie expérimentale).

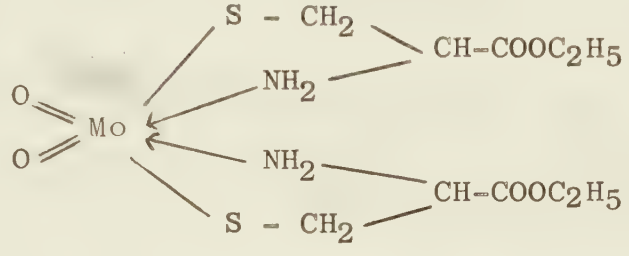
$Mo_2O_4(S\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOEt)_2$

C'est un composé jaune insoluble dans les solvants chlorés et l'acétone. Nous l'avons préparé par la méthode de RUSSEL et MELBY (22). Il peut également être obtenu par une méthode analogue à celle que nous avons utilisée pour préparer $Mo_2O_3L_4$ (voir partie expérimentale).

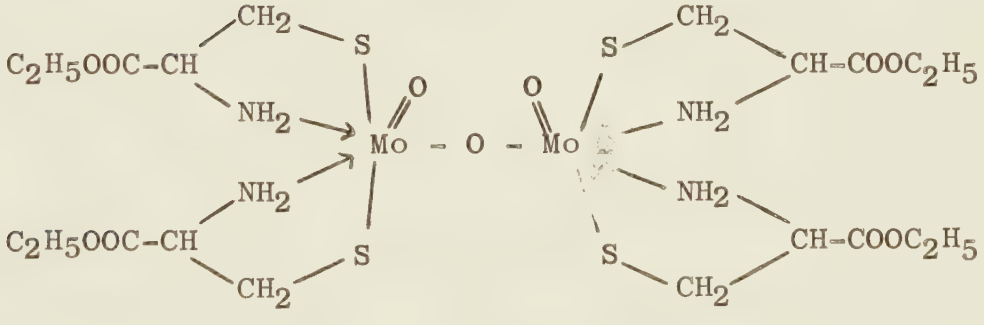
b) Structures

Les structures proposées (22, 23) sont du même type que celles des dithiocarbamates de molybdène en ce qui concerne les groupements oxo. On note l'existence du groupement dioxo pour le complexe du Mo VI et l'existence de pont oxygène pour les composés du Mo V.

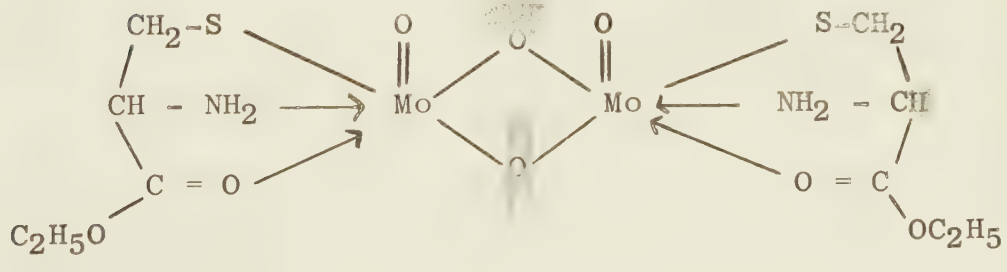
(I) MoO_2L_2



(II) $Mo_2O_3L_4$



(III) $Mo_2O_4L_2$



c) Caractéristiques spectroscopiques

• Ultra violet

TABLEAU VI

Composé	Solvant	λ max. (nm)
MoO_2L_2	$CHCl_3$	354
$Mo_2O_3L_4$	$CHCl_3$	508 - 330

Le spectre UV de $Mo_2O_4L_2$ dans CH_3CN ne révèle pas de bandes intenses caractéristiques.

• Infrarouge

Nous avons enregistré les spectres infrarouges des 3 composés dans le nujol. Ces spectres sont en accord avec ceux décrits par la littérature (22, 23).

TABLEAU V

Composés	Attribution des bandes et fréquences en cm^{-1}				
	NH_2 str	C = O	NH_2 bend	Mo = O	Mo-O-Mo
MoO_2L_2	3280 3235	1750	1557	903 873	
$Mo_2O_3L_4$	3240	1720	1555	925	430 (sym)
$Mo_2O_4L_2$	3230 3180 3100	1738	1560 1540	985 950 940	740 (antisym) 412 (sym) 470 (sym)

Nous avons noté également les nombres d'ondes des bandes Mo-O de ces complexes en solution sous Argon dans la

DMF (Tableau VI). Ces valeurs sont importantes pour la caractérisation en solution des produits formés au cours des manipulations ultérieures.

TABLEAU VI

Composés	Bandes IR décelables dans la DMF (cm^{-1})	
	Mo = O	Mo - O - Mo
MoO_2L_2	890 - 917	-
$Mo_2O_3L_4$	940	-
$Mo_2O_4L_2$	965	740

d) Oxydation des composés dans la DMF

Nous avons vérifié la stabilité à l'oxygène de chacun de ces trois composés en opérant à 50°C dans la DMF comme solvant.

MoO_2L_2 : dans les conditions opératoires ci dessus, le composé est stable ;

$Mo_2O_3L_4$: l'absorption d'oxygène est importante mais on n'obtient pas de palier d'absorption net. La spectroscopie IR permet de mettre en évidence la formation de MoO_2L_2, de $Mo_2O_4L_2$ et d'un troisième composé que l'on désignera par le terme $LMoO_x$ et qui sera souvent mis en évidence par la suite. Ce composé est caractérisé par deux bandes infrarouges intenses, l'une à $955cm^{-1}$, l'autre à $800cm^{-1}$;

$Mo_2O_4L_2$: l'oxydation de ce complexe est extrêmement lente et la spectroscopie IR permet de noter la formation de $LMoO_x$ ainsi que nous le montrerons par la suite.

IV.1.2. Action de ces complexes sur PPh_3 sous Argon

MoO_2L_2

En faisant réagir sous Argon, MoO_2L_2 sur PPh_3 en solution dans la DMF à 50°C nous avons cherché à établir la stoechiométrie de la réaction. Le composé résultant de la réduction de MoO_2L_2 est $Mo_2O_3L_4$ mis en évidence par spectroscopie infrarouge et par analyse élémentaire. L'oxyde de triphénylphosphine formé est dosé par infrarouge. Les différentes

expériences effectuées en faisant varier les proportions de MoO_2L_2 et de PPh_3 nous ont permis d'établir la réaction suivante :

$$2MoO_2L_2 + PPh_3 \longrightarrow Mo_2O_3L_4 + PPh_3O$$

A 20°C, cette réaction est assez lente (4 heures et demie pour obtenir 50 % d'avancement) - (Figure 5). Même à 50°C plusieurs heures sont nécessaires pour obtenir une réaction complète.

$Mo_2O_3L_4$

Sous Argon, en solution dans la DMF, ce composé se montre légèrement oxydant vis-à-vis de PPh_3. Il se forme 20 % de PPh_3O après 7 heures de réaction à 50°C. Ce composé peut se comparer à la forme analogue des dithiocarbamates qui possède également un léger caractère oxydant vis-à-vis de PPh_3.

$Mo_2O_4L_2$

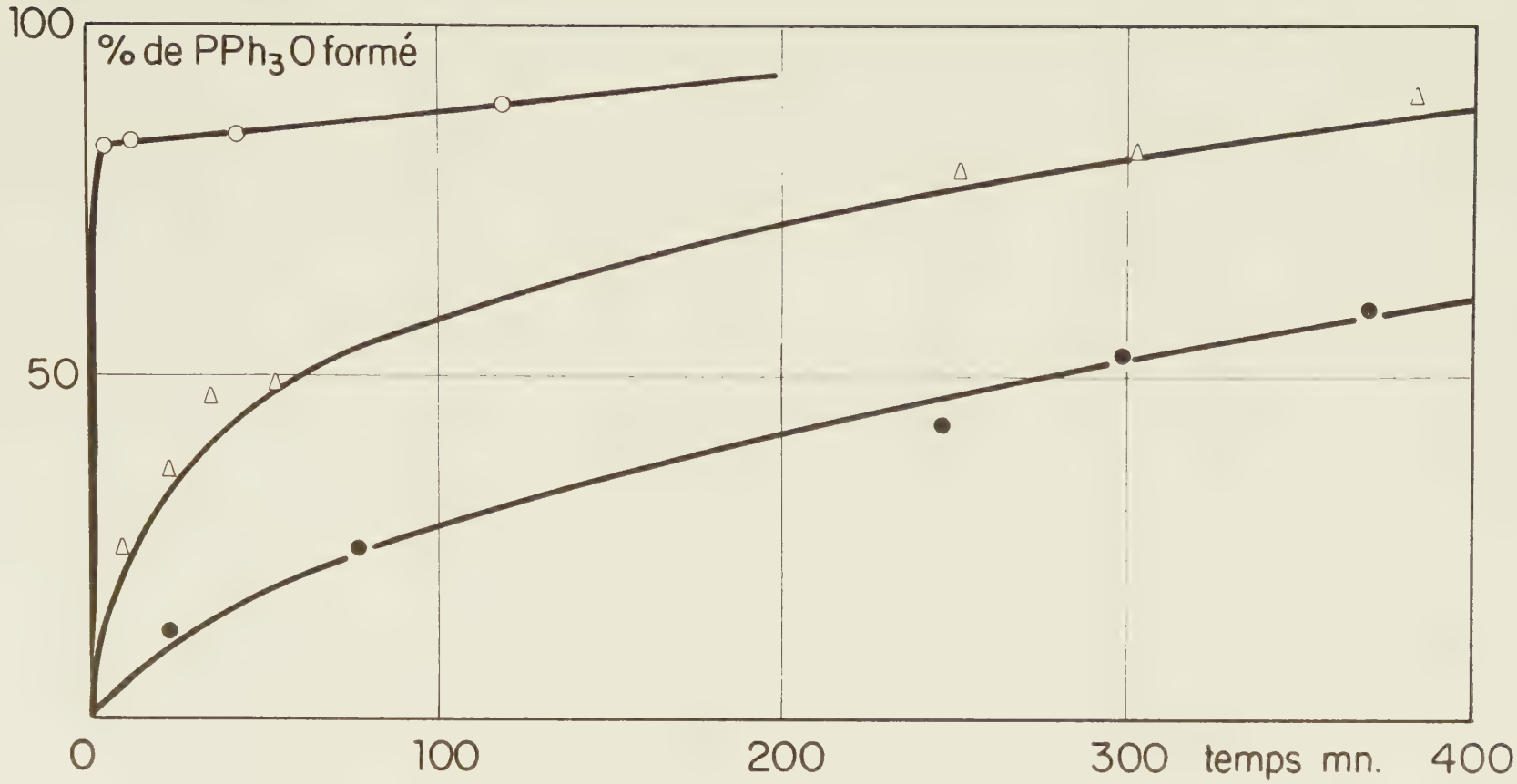
Après 7 heures de réaction à 50°C, il s'est formé 1 % de PPh_3O. On peut donc considérer que $Mo_2O_4L_2$ n'est pas oxydant vis-à-vis de PPh_3.

IV.1.3. Activités de ces complexes dans l'oxydation catalytique de PPh_3

a) MoO_2L_2 - $Mo_2O_3L_4$

Les expériences précédentes ayant montré que MoO_2L_2 pouvait céder une partie de son oxygène à un substrat, nous avons examiné les possibilités d'oxydation catalytique. Après action sur PPh_3, la forme réduite de MoO_2L_2 est $Mo_2O_3L_4$. Il a été montré précédemment que cette forme réduite peut subir une réoxydation et conduire essentiellement à la formation de MoO_2L_2 ; MoO_2L_2 et $Mo_2O_3L_4$ seraient respectivement la forme oxydée et la forme réduite d'un même système catalytique.

L'expérience confirme cette hypothèse. Des essais d'oxydation catalytique de PPh_3 effectués dans la DMF comme solvant à 50°C, ont montré que l'on obtenait le même type de courbes d'absorption d'oxygène en introduisant le catalyseur, soit sous forme de $Mo_2O_3L_4$, soit sous forme de MoO_2L_2 à une concentration double de celle de $Mo_2O_3L_4$. La figure 6 donne l'allure des courbes d'absorption d'oxygène, le décalage observé entre les deux courbes étant dû à l'oxydation initiale de $Mo_2O_3L_4$.

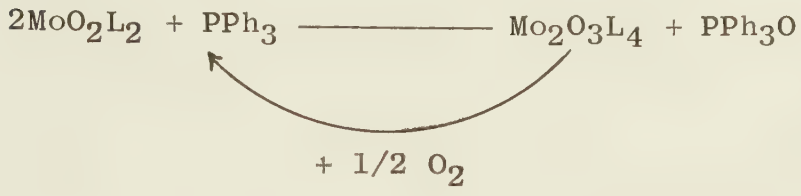


Sous Argon
Solvant DMF
t = 20 °C
$[PPh_3] = 0{,}1 \text{ mol. } L^{-1}$

- ● $[Mo\ O_2\ L_2] = 0{,}2 \text{ mol. } L^{-1}$
- △ $[Mo\ O_2\ L_2] = 0{,}2 \text{ mol. } L^{-1}$; $[Fe\ Cl_2] = 0{,}1 \text{ mol. } L^{-1}$
- ○ $[Mo_2\ O_4 L_2] = 0{,}1 \text{ mol. } L^{-1}$; $[Fe\ Cl_2] = 0{,}1 \text{ mol. } L^{-1}$ } Solution prealablement oxydée

Figure 5

Nous proposons donc le schéma simple :



b) $Mo_2O_4L_2$

L'activité catalytique de $Mo_2O_4L_2$ dans l'oxydation de PPh_3 est très faible. Dans les mêmes conditions opératoires que précédemment et à 35°C, on ne décèle par d'absorption pendant les trois premières heures. $Mo_2O_4L_2$ ne réagissant pas avec PPh_3, c'est la forme oxydée $LMoO_x$ qui, comme on le verra par la suite, conditionne le processus catalytique et sa formation est très lente.

IV.2. ETUDE DES SYSTEMES CATALYTIQUES OBTENUS PAR COUPLAGE DE CES COMPOSES AVEC $FeCl_2$

IV.2.1. Etude descriptive des divers systèmes

L'addition de $FeCl_2$ à des solutions dans la DMF des trois composés $Mo_2O_3L_4$, MoO_2L_2, $Mo_2O_4L_2$ confère à ces solutions une activité catalytique dans l'oxydation de PPh_3. Dans le cas de MoO_2L_2 et pour les conditions qui sont celles données par la figure 6, la mesure des vitesses initiales d'absorption montre que la vitesse d'absorption d'oxygène est multipliée par 14 en présence de $FeCl_2$.

Les trois composés du molybdène couplés avec $FeCl_2$ permettent d'obtenir des courbes d'oxydation de PPh_3 comparables. Ce qui laisse penser que les trois systèmes ainsi constitués aboutissent au même système catalytique.

D'autre part nous avons fait plusieurs constatations :

- $FeCl_2$ sous Argon dans un solvant organique et en présence de MoO_2L_2 et de $Mo_2O_3L_4$ conduit à la formation de $Mo_2O_4L_2$. Ce dernier composé étant très peu soluble dans l'acétone et les solvants chlorés, nous avons utilisé la DMF comme solvant afin que tous les composés restent en solution. $FeCl_2$ sous Argon n'a pas d'action sur $Mo_2O_4L_2$.

- sous oxygène et en présence de $FeCl_2$ les trois complexes du

molybdène conduisent à la formation du composé $LMoO_x$. Cette forme oxydée a été mise en évidence par ses bandes IR caractéristiques à 800 et 955cm^{-1}, mais n'a cependant pu être isolée.

Nous résumerons donc l'action de $FeCl_2$ sur ces trois complexes comme suit :

$$\left.\begin{matrix} MoO_2L_2 \\ Mo_2O_3L_4 \end{matrix}\right\} \xrightarrow[\text{sous Argon}]{FeCl_2} Mo_2O_4L_2 \xrightarrow[\text{sous } O_2]{FeCl_2} LMoO_x$$

Notre étude a porté sur la deuxième étape et nous nous sommes intéressés au système $Mo_2O_4L_2$ - $FeCl_2$, le nombre moins élevé de ligands fixés sur le métal était d'ailleurs de nature à simplifier l'étude.

IV.2.2. Essais de différents sels de fer

Nous avons étudié l'activité catalytique des systèmes constitués par l'association de $Mo_2O_4L_2$ à différents sels de fer II et de fer III.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- solvant : DMF
- $[PPh_3]$: 0,25 mol.l^{-1}
- t : 35°C
- $[Mo_2O_4L_2]$: 5 x 10^{-3} mol.l^{-1}
- [Fe] : 5 x 10^{-3} mol.l^{-1}
- P_{O_2} : 800 Torr

Le système catalytique est soumis à l'action de l'oxygène avant introduction de PPh_3.

Outre $FeCl_2$ dont nous avons déjà parlé, nous avons examiné l'activité des couples formés par $Mo_2O_4L_2$ avec successivement $Fe(CH_3COO)_2$, FeF_2, $FeBr_2$, $Fe(ClO_4)_2(HMPT)_4$. L'activité a été trouvée pratiquement nulle dans chaque cas.

Composés du Fe^{III} : $Fe(CH_3COCHCOCH_3)_3$; $FeCl_3$, 2DMF

L'acétylacétonate de Fe^{III} accroît très peu l'activité catalytique de $Mo_2O_4L_2$.

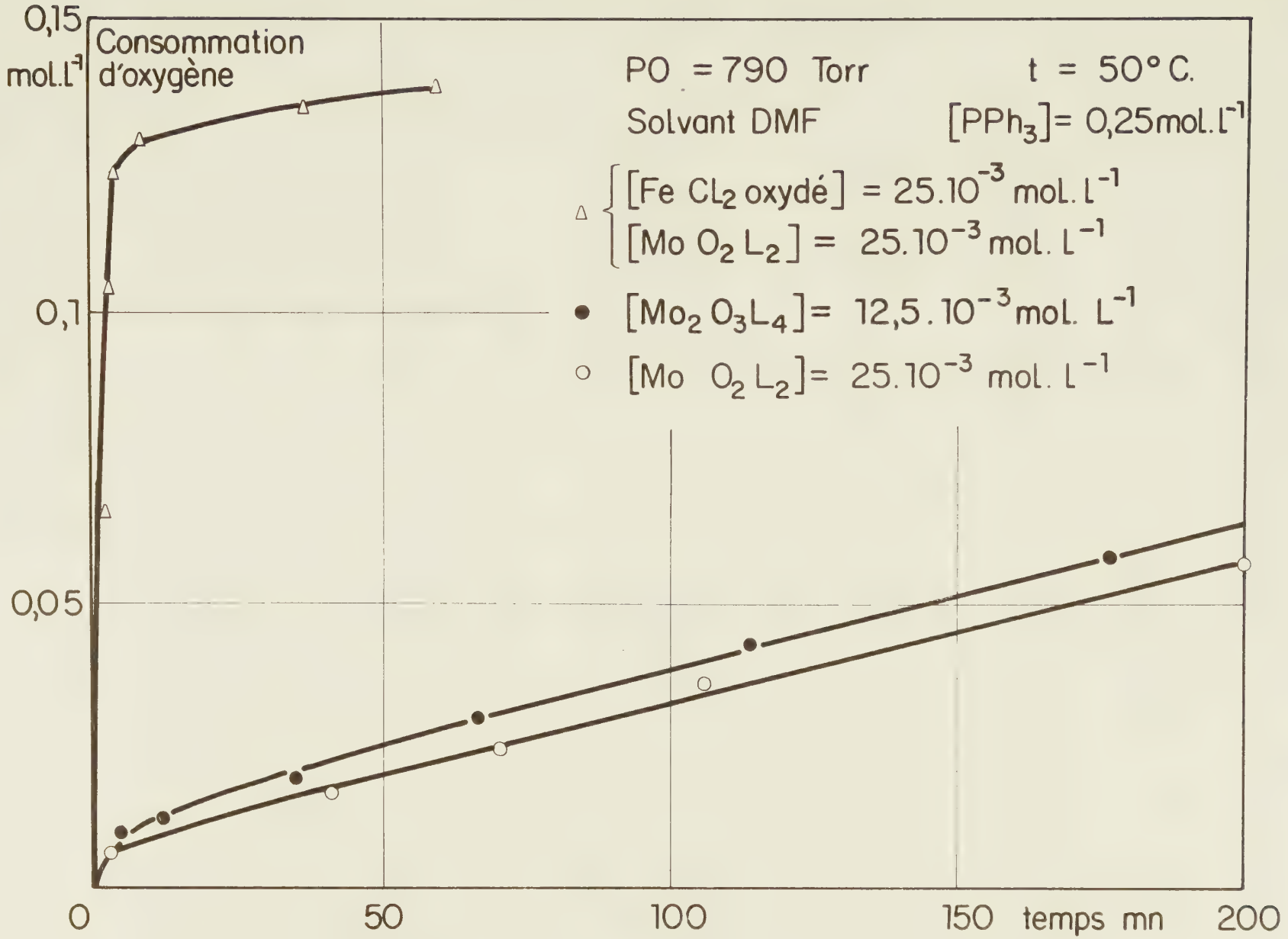

0,15
mol.l⁻¹
Consommation
d'oxygène
PO = 790 Torr
t = 50° C.
Solvant DMF
[PPh3]= 0,25mol.l⁻¹
△ [Fe Cl2 oxydé] = 25.10⁻³ mol. l⁻¹
[Mo O2 L2] = 25.10⁻³ mol. l⁻¹
● [Mo2 O3L4]= 12,5.10⁻³mol. L⁻¹
○ [Mo O2 L2]= 25.10⁻³ mol. l⁻¹
0,1
0,05
0
50
100
150
temps mn
200

Figure 3

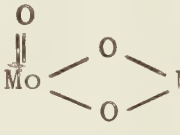
L'activité du système $FeCl_3$, 2DMF - $Mo_2O_4L_2$ est plus importante. Si elle est comparée dans les mêmes conditions à celle du couple $FeCl_2$ - $Mo_2O_4L_2$, la vitesse initiale d'absorption d'oxygène est trouvée deux fois plus faible. Le fait que le système soit cependant actif pourrait résulter de la réaction entre $Mo_2O_4L_2$ et $FeCl_3$, 2DMF.

En effet, sous Argon dans la DMF, il y a réaction très rapide entre $Mo_2O_4L_2$ et $FeCl_3$, 2DMF.

La solution devient brune mais son spectre IR ne révèle que les bandes caractéristiques de $Mo_2O_4L_2$. Il se produit vraisemblablement une réaction d'oxydo-réduction entre le Fe^{III} et le Mo^{V},

$$Fe^{III} + Mo^{V} \longrightarrow Fe^{II} + Mo^{VI}$$

avec possibilité de fixation d'un atome de chlore sur un atome de molybdène.

Le groupement  restant inchangé

En présence d'oxygène, les choses sont différentes ; en effet dans ce cas $Mo_2O_4L_2$ est rapidement transformé en la forme oxydée du molybdène $LMoO_x$ identifiable par son spectre IR. Tout se passe comme si on était en présence du couple $Mo_2O_4L_2$ - $FeCl_2$. Compte tenu de cette observation, nous avons limité notre étude au cas du système $FeCl_2$ - $Mo_2O_4L_2$.

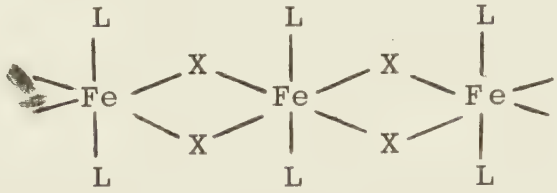
IV.2.3. Système $Mo_2O_4L_2$ - $FeCl_2$

Des expériences effectuées à 30°C dans la DMF comme solvant avec des concentrations de 0,1 $mol.l^{-1}$ en $FeCl_2$ et $Mo_2O_4L_2$ montrent que l'oxydation ne nécessite que quelques minutes. On n'obtient pas de palier net au cours de l'oxydation, mais on peut estimer l'absorption d'oxygène à 1,35 molécules d'oxygène en partant de solutions contenant une molécule de $Mo_2O_4L_2$ et une molécule de $FeCl_2$. La solution oxydée devient jaune, perd sa limpidité, et la spectroscopie IR met en évidence de nouvelles bandes à 800 et 955cm^{-1} caractéristiques de $LMoO_x$. La quantité d'oxygène absorbée est bien supérieure à la quantité nécessaire pour oxyder $FeCl_2$ ce qui laisse penser qu'il y a à la fois oxydation de $FeCl_2$ et de $Mo_2O_4L_2$. Nous avons essayé d'étudier les diverses oxydations possibles.

a) oxydation de $FeCl_2$

Tout au cours de ces travaux qui, pour la plupart,

ont été effectués avec la DMF comme solvant, nous avons utilisé le chlorure ferreux $FeCl_2$. En fait il s'agit du complexe $FeCl_2$, 2DMF qui se forme au sein de ce solvant. La littérature (24) lui attribue une structure polymérique du genre :



L = DMF
W = Cl
} dans ce cas

HAMMOND et WU (25) qui ont étudié l'oxydation du $FeCl_2$ dans les solvants non aqueux tels que l'éthanol, le méthanol et l'acétylacétone ont trouvé qu'au maximum une molécule d'oxygène était absorbée pour 4 molécules de $FeCl_2$. Ces auteurs ont également mis en évidence l'effet inhibiteur du Fe^{III} dans l'oxydation de $FeCl_2$.

Nous avons procédé à l'oxydation de solutions de $FeCl_2$ dans la DMF à différentes températures. Dans tous les cas un palier net est obtenu et la quantité d'oxygène absorbée correspond à un rapport molaire $\frac{FeCl_2}{O_2} = 4$.

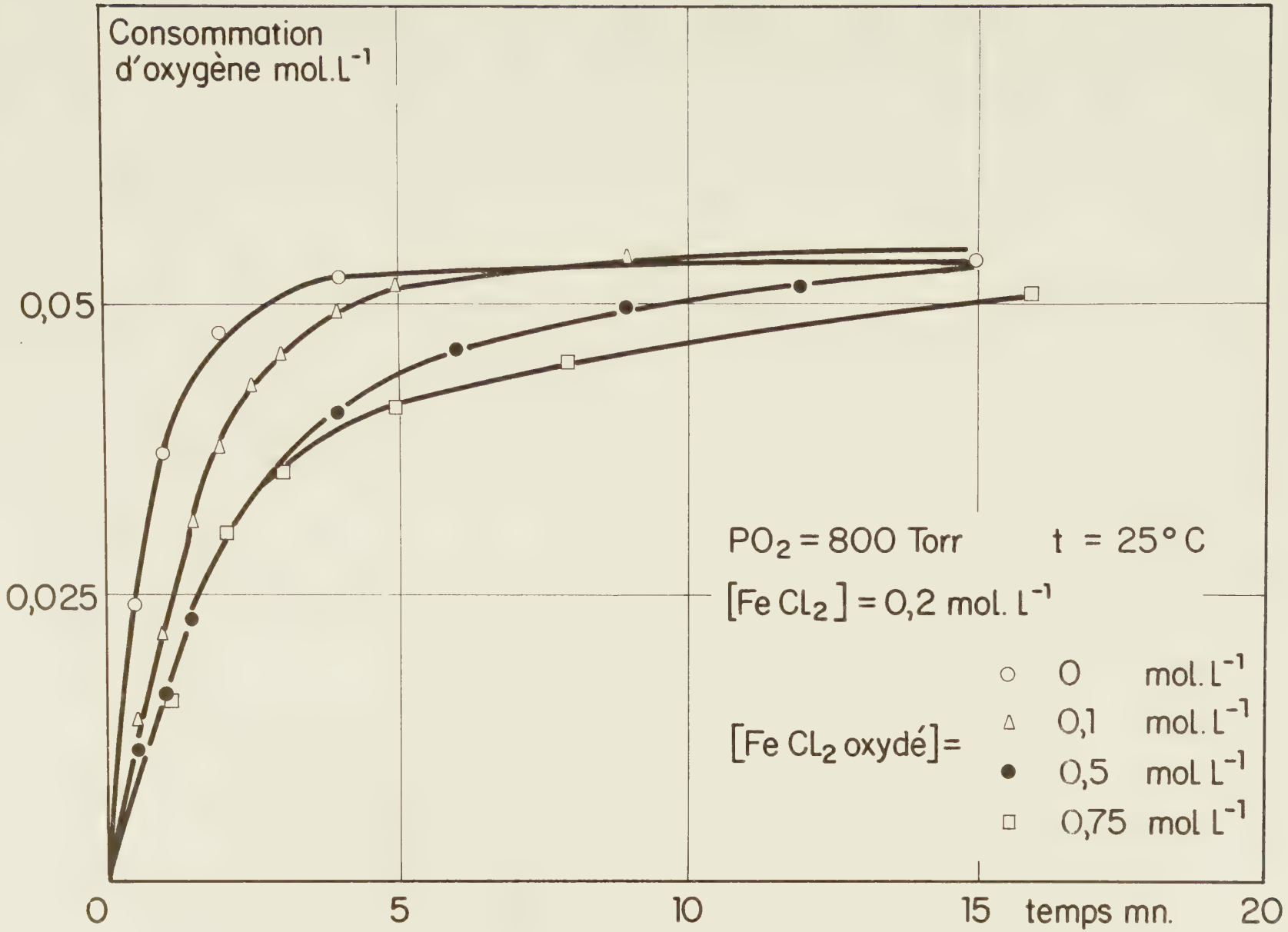
Comme le montre la figure 7, ces oxydations sont très rapides.

L'analyse IR des solutions d'oxydation met en évidence l'apparition d'une bande intense à 860cm^{-1}. D'après les données de la littérature, cette bande serait caractéristique du groupement Fe - O - Fe (40, 41). Elle varie suivant les complexes utilisés. Dans les composés μ oxo bis [tétraphényl-porphine (Fe^{III})] elle a été trouvée à 878cm^{-1} (26). Pour le composé $Fe(salen)_2O$, elle est mise en évidence à 830cm^{-1} (27, 28).

La réaction d'oxydation proposée est la suivante :

$$4FeCl_2, 2DMF + O_2 \xrightarrow[DMF]{} 2Cl_2Fe\text{-}O\text{-}FeCl_2, yDMF$$

L'influence du Fe^{III} sur la vitesse d'oxydation de $FeCl_2$, 2DMF a été vérifiée. Comme le montrent les figures 7 et 8, la vitesse initiale d'oxydation de $FeCl_2$, 2DMF diminue en fonction de la quantité de $FeCl_2$ oxydé, ajoutée à la solution.



OXYDATION DE $FeCl_2$ EN PRESENCE DE $Fe Cl_2$ OXYDE

Figure 7

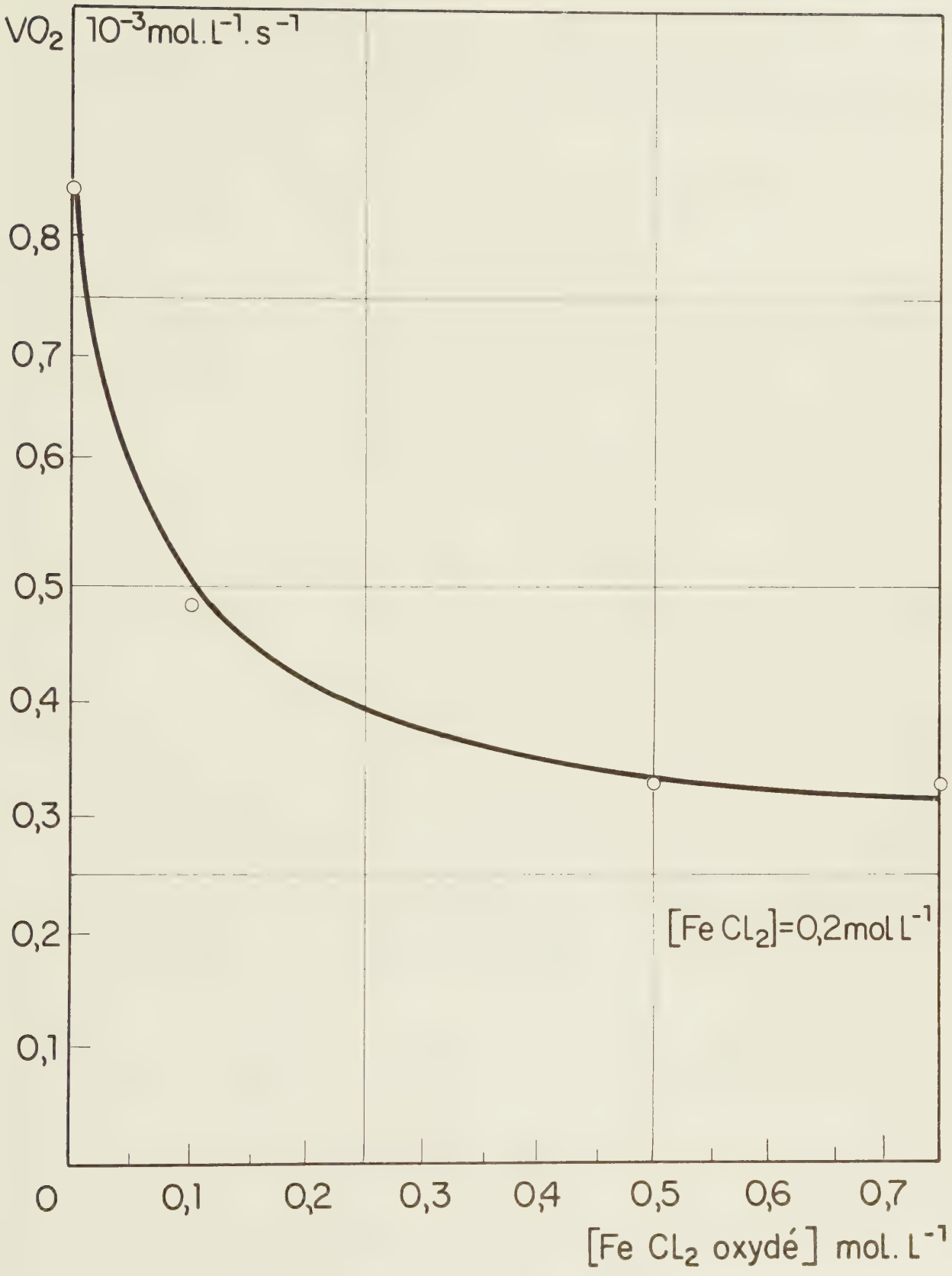

VO2
10-3mol.L-1.s-1
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
[Fe Cl2]=0,2mol L-1
[Fe Cl2 oxydé] mol. L-1

Figure 8

Au cours de leur étude sur l'oxydation de $FeCl_2$, HAMMOND et WU (25) ont estimé que la vitesse d'oxydation de $FeCl_2$ était d'ordre 2 par rapport à $FeCl_2$ dans la mesure où on utilisait un excès d'ions Cl^-. L'inhibition par $FeCl_3$ serait due à une compétition pour les ions chlorures entre le Fe^{II} et le Fe^{III}, la présence de chlore sur le Fe^{II} rendant ce métal beaucoup plus réactif vis-à-vis de l'oxygène.

$FeCl_2$ donnerait lieu à l'équilibre :

$$Fe^{II}Cl_2 \overset{K_{II}}{\rightleftharpoons} Fe^{II}Cl^+ + Cl^-$$

Ces auteurs ont évalué la valeur de K_{II} à 0,05. D'autre part, ils citent l'aptitude de $FeCl_3$ à fixer un ion Cl^- pour conduire à $FeCl_4^-$.

Le Fe^{III} obtenu par oxydation de $FeCl_2$ est sous forme Fe-O-Fe et ne possède que deux atomes de chlore par atome métallique.

On peut envisager un équilibre du type :

$$Cl_2Fe - O - FeCl_2 + 2\ Cl^- \rightleftharpoons (Cl_3Fe{-}O{-}FeCl_3)^{2-}$$

La vitesse d'oxydation du Fe^{II} est liée à $[Fe^{II}Cl_2]$ qui est l'espèce la plus chlorée du Fe^{II}. Expérimentalement, nous constatons une diminution de la vitesse initiale d'oxydation du Fe^{II} en présence de quantités croissantes de Fe^{III} (figure 8), la concentration initiale en Fe^{II} restant la même pour toutes les expériences. Cela pourrait s'expliquer par la diminution de la concentration en $Fe^{II}Cl_2$. En effet Cl^- étant fourni par l'équilibre d'ionisation de $FeCl_2$ et capté par le Fe^{III}, l'augmentation de la concentration de celui-ci à $[Fe^{II}]$ constante a pour effet en consommant Cl^- de diminuer sa concentration et par déplacement de l'équilibre celle de $Fe^{II}Cl_2$.

b) Oxydation de $Mo_2O_4L_2$ en présence de $FeCl_2$ oxydé

Nous avons vu que l'oxydation du système $Mo_2O_4L_2$ - $FeCl_2$, 2DMF était très rapide et donnait la forme oxydée $LMoO_x$ du molybdène, la quantité d'oxygène absorbé étant de 1,35 mole pour une mole de $FeCl_2$ et une mole de $Mo_2O_4L_2$. Afin d'éliminer la réaction d'oxydation de $FeCl_2$, 2DMF qui consomme de l'oxygène ($FeCl_2/O_2 = 4$) et perturbe la phase initiale du processus, nous avons étudié l'oxydation de $Mo_2O_4L_2$ en présence de solutions déjà oxydées de $FeCl_2$ dans la DMF.

Nous avons opéré à 20°C dans la DMF en gardant constante la concentration en $Mo_2O_4L_2$ (0,1 mol.l^{-1}) et en faisant varier la concentration en $FeCl_2$ oxydé. Les solutions de $FeCl_2$ oxydé sont préparées en mettant 15 minutes sous oxygène à 50°C des solutions de $FeCl_2$ dans la DMF et en éliminant l'oxygène dissout par dégazage.

Bien que la courbe d'absorption d'oxygène ne présente pas de cassure nette indiquant que la réaction est terminée, la valeur moyenne de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder une mole de $Mo_2O_4L_2$ est de 1,1 mole environ. Ce résultat est identique à celui que l'on peut déduire de l'oxydation conjointe des couples $Mo_2O_4L_2$-$FeCl_2$, compte tenu du fait qu'une mole d'oxygène permet d'oxyder 4 moles de $FeCl_2$.

Les courbes d'absorption d'oxygène montrent que la vitesse initiale d'oxydation de $Mo_2O_4L_2$ passe par un maximum en fonction de la concentration en $FeCl_2$ oxydé. Nous avons tracé la courbe

$$V_{O_2} = f \frac{[FeCl_2 \text{ oxydé}]}{[Mo_2O_4L_2]}$$

Comme le montre la figure 9, le maximum a été trouvé pour une valeur du rapport $\frac{[FeCl_2 \text{ oxydé}]}{[Mo_2O_4L_2]}$ voisine de 4.

$$[FeCl_2 \text{ oxydé}] = [FeCl_2 \text{ introduit}] = z\,[Cl_2Fe\text{-}O\text{-}FeCl_2, yDMF]$$

Pour élucider plus avant l'oxydation de $Mo_2O_4L_2$, nous avons examiné le comportement de ce dernier mis en présence de solutions de (Cl_2Fe-O-$FeCl_2$, yDMF) dans la DMF et ceci sous atmosphère d'Argon.

c) Réaction sous Argon entre $Mo_2O_4L_2$ et Cl_2Fe-O-$FeCl_2$, yDMF

- stoechiométrie

Les expériences ont eu lieu sous Argon dans la DMF à 20°C. Des solutions de $FeCl_2$ préalablement oxydées et dégazées sont introduites sous Argon dans des solutions de $Mo_2O_4L_2$. La spectroscopie IR permet de contrôler les produits formés. Les deux réactifs possédant des bandes caractéristiques dans l'infrarouge, nous avons cherché à savoir quelles étaient les proportions optimales de $Mo_2O_4L_2$ et de Cl_2Fe-O-$FeCl_2$, yDMF pour qu'après réaction les produits de départ (tableau VIII)

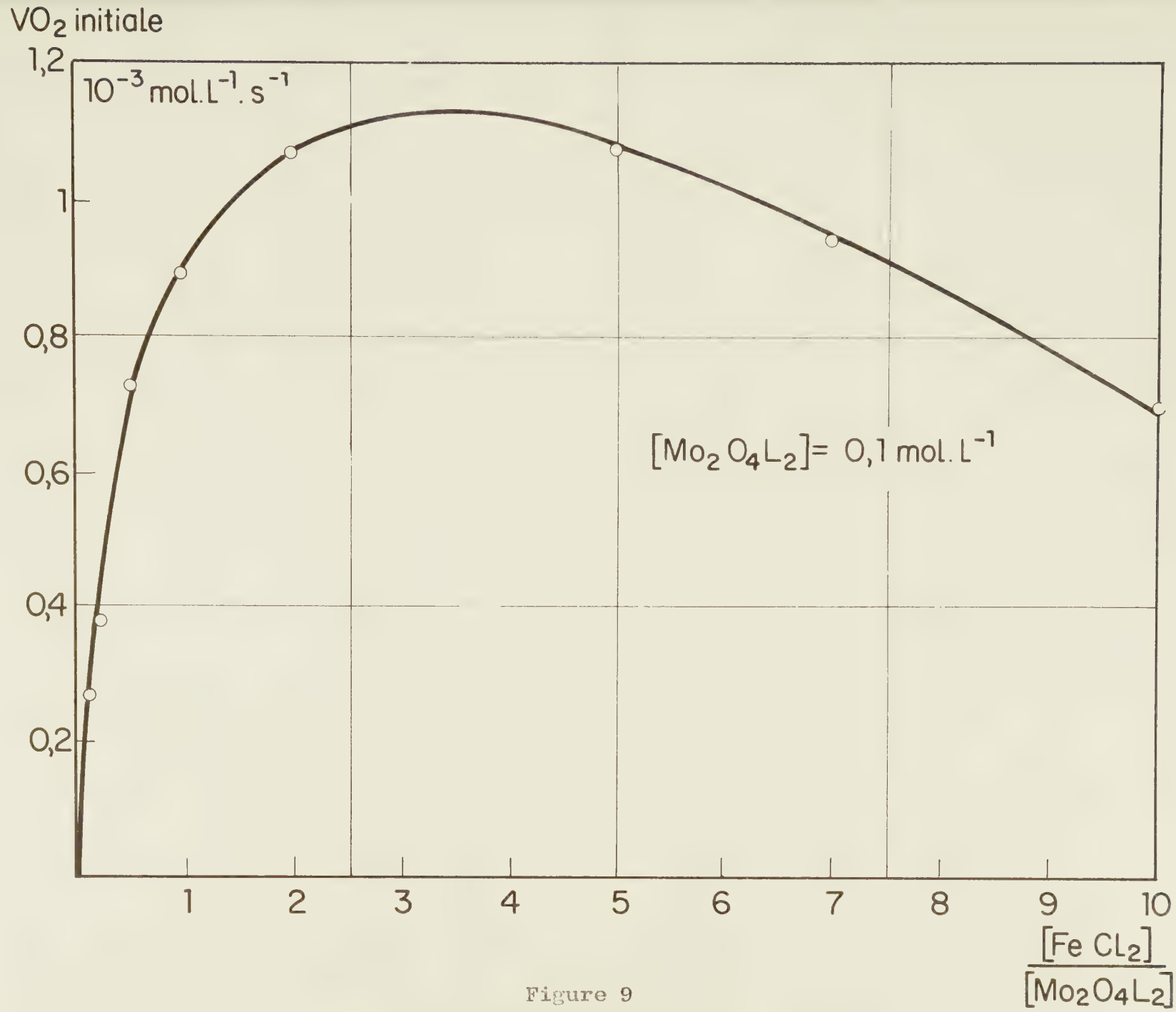

VO_2 initiale
10^{-3} mol.L^{-1}.s^{-1}
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
$[Mo_2O_4L_2]$= 0,1 mol.L^{-1}
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
$\frac{[FeCl_2]}{[Mo_2O_4L_2]}$

Figure 9

aient complètement disparu.

TABLEAU VIII

Mole de $Mo_2O_4L_2$	Moles de $FeCl_2$ introduites	Rapport atomique O/Mo	Composés restants n'ayant pas réagi	Composés formés
1	2	0,5	$Mo_2O_4L_2$	$LMoO_x$
1	3	0,75	$Mo_2O_4L_2$	$LMoO_x$
1	4	1	-	$LMoO_x$
1	8	2	$Cl_2Fe-O-FeCl_2$,yDMF	$LMoO_x$

D'après les résultats de ce tableau, on peut estimer qu'il y a réaction entre une molécule de $Mo_2O_4L_2$ et 4 molécules de $FeCl_2$ oxydé, soit 2 molécules de $Cl_2Fe-O-FeCl_2$,yDMF. Le bilan d'oxygène donnerait à x la valeur 3, et le composé formé pourrait s'écrire $LMoO_3$.

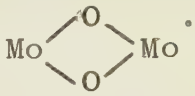
- Composés formés

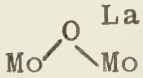
On observe au cours de cette réaction sous Argon, les mêmes phénomènes qu'au cours de l'oxydation de $Mo_2O_4L_2$ en présence de $FeCl_2$. La solution devient jaune trouble et il apparaît un composé en suspension. Le spectre IR de cette solution révèle la présence de la forme oxydée $LMoO_x$. Le fait d'isoler ce complexe par filtration et lavage à Et_2O conduit à un composé dont le spectre IR est très mal résolu et dont les propriétés catalytiques dans l'oxydation de PPh_3 en présence de $FeCl_2$ sont très faibles. Nous avons donc étudié le composé en suspension dans la DMF.

Etant donné que le fer est au degré d'oxydation III et que le molybdène V est réducteur, il se produit une réaction d'oxydo-réduction du type :

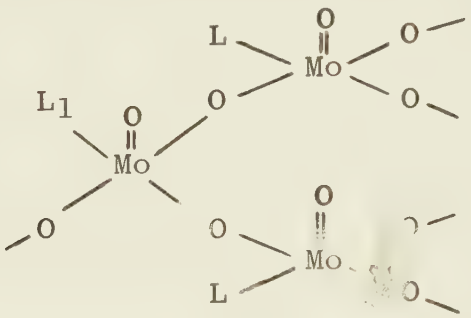
$$Fe^{III} + Mo^{V} \longrightarrow Fe^{II} + Mo^{VI}$$

D'après les données de la littérature, la bande IR à 800 cm^{-1} (1) est attribuable à une liaison Mo-O-Mo existant dans les composés de caractère polymérique. Quant à la bande

à 955cm^{-1}, elle est relative à une liaison Mo=O. On constate d'autre part la disparition du groupement  .

La bande caractéristique des vibrations antisymétriques  de ce groupement n'est plus décelable à 740cm^{-1}.

L'aspect polymérique du composé ainsi que les considérations infrarouges nous font envisager une structure de la forme :



dont le motif élémentaire serait $LMoO_3$.

Au cours de la réaction d'oxydo-réduction, le Fe^{III} est réduit en Fe^{II} et il se forme $FeCl_2$. On note en effet la disparition à l'infrarouge de la bande intense caractéristique de Fe-O-Fe à 860cm^{-1}.

La réaction d'oxydation du dérivé du molybdène peut donc s'écrire :

a) $Mo_2O_4L_2 + 2Cl_2Fe\text{-}O\text{-}FeCl_2, yDMF \xrightarrow{DMF} 2MoO_3L_{polym.} + 4FeCl_2, 2DM$

L'oxydation de $Mo_2O_4L_2$ est consécutive à l'oxydation de $FeCl_2$ qui est très rapide. Schématiquement au cours du processus d'oxydation, on aurait la fixation d'un atome d'oxygène pour deux atomes de fer et transfert de cet atome sur le molybdène par oxydo-réduction.

$$2Fe \xrightarrow{+\ 1/2\ O_2} Fe - O - Fe \xrightarrow{+\ Mo} 2Fe + Mo = O$$

Ceci explique d'ailleurs les phénomènes observés lors de l'oxydation de solutions de $Mo_2O_4L_2$ par des solutions

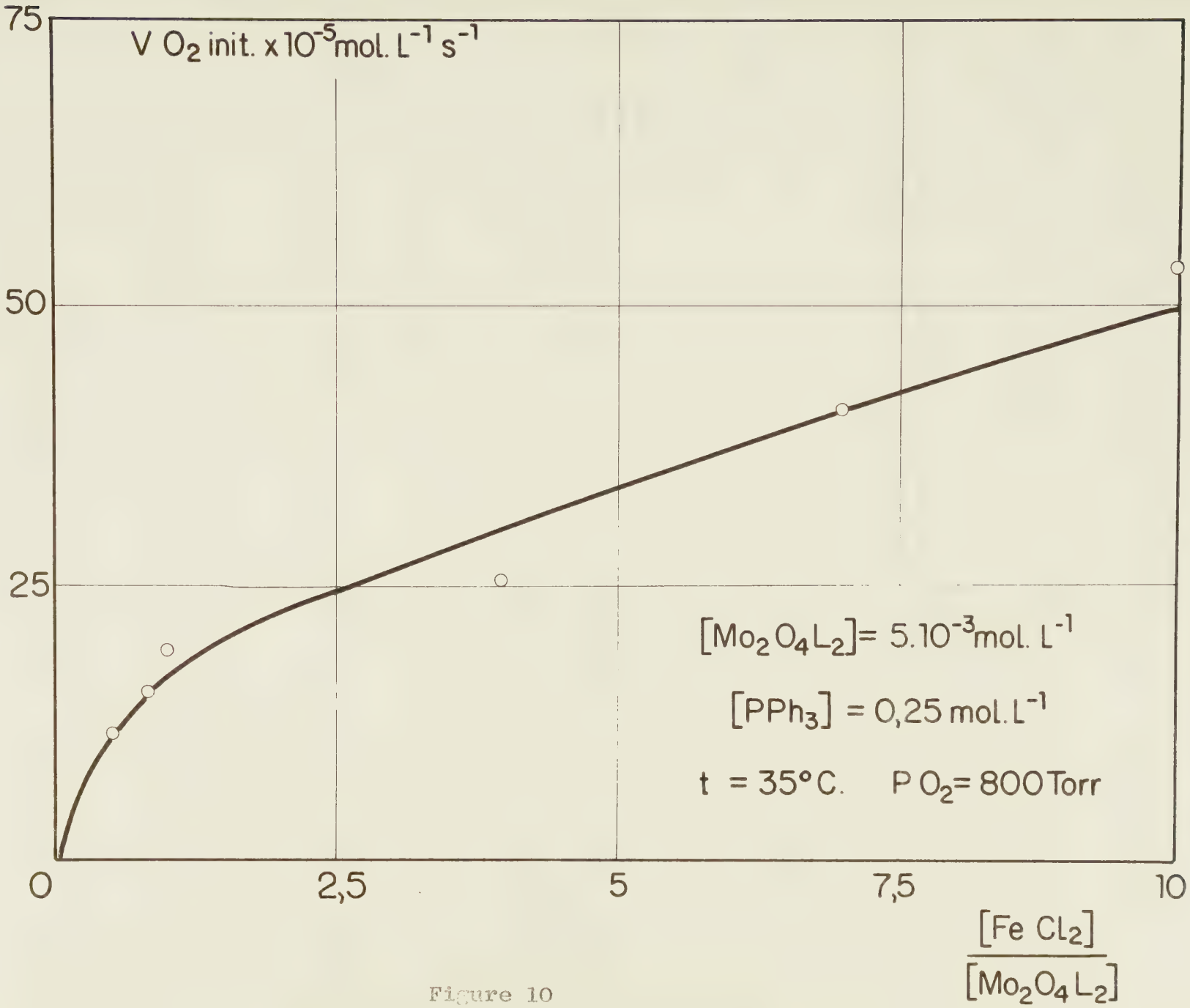

75
50
25
0
2,5
5
7,5
10
V O_2 init. x 10^{-5} mol. L^{-1} s^{-1}
$[Mo_2O_4L_2]$= 5.10^{-3} mol. L^{-1}
$[PPh_3]$ = 0,25 mol. L^{-1}
t = 35°C. P O_2= 800 Torr
$\frac{[FeCl_2]}{[Mo_2O_4L_2]}$

Figure 10

de $Cl_2Fe\text{-}O\text{-}FeCl_2$,yDMF, la réaction étant suivie par absorption d'oxygène. La réaction d'oxydo-réduction étant très rapide d'une part et le Fe^{III} inhibant l'oxydation du Fe^{II} d'autre part, on peut concevoir que la vitesse apparente d'oxydation que l'on observe croisse et tende vers un maximum pour des concentrations en réactifs voisines de la stoechiométrie (réaction a).

d) Etude de l'oxydation catalytique de PPh_3 par les systèmes bimétallique Fe-Mo

Nous avons vu que les complexes du molybdène $Mo_2O_3L_4$ et $Mo_2O_4L_2$ étaient sensiblement inactifs vis-à-vis de PPh_3 et que par contre le complexe MoO_2L_2 permettait une oxydation catalytique à vitesse modérée selon la réaction

$$2MoO_2L_2 + PPh_3 \longrightarrow Mo_2O_3L_4 + PPh_3O$$

$$Mo_2O_3L_4 + 1/2\ O_2 \longrightarrow 2MoO_2L_2$$

Par contre, en présence de $FeCl_2$ et quel que soit celui des trois complexes du molybdène que l'on mette en solution, on observe une bonne activité catalytique ainsi que nous l'avons déjà indiqué. De plus, en présence de $FeCl_2$ sous Argon seules les solutions de $Mo_2O_4L_2$ demeurent inchangées, MoO_2L_2 et $Mo_2O_3L_4$ étant transformés en $Mo_2O_4L_2$.

Nous avons donc limité notre expérimentation au système $Mo_2O_4L_2$-$FeCl_2$.

On peut observer (figure 10) que la vitesse initiale d'oxydation catalytique de PPh_3 croît avec [Fe], toutes choses égales par ailleurs.

Nous avons opéré en oxydant préalablement le système catalytique $Mo_2O_4L_2$-$FeCl_2$ avant introduction de PPh_3 et mise sous oxygène. Dans tous les cas, on a observé que la quantité d'oxygène absorbé correspondait à l'oxyde de phosphine formé.

Compte tenu des observations faites sur l'oxydation de $Mo_2O_4L_2$ par $Cl_2Fe\text{-}O\text{-}FeCl_2$,yDMF, nous avons cherché à mettre en évidence les espèces moléculaires intervenant dans l'oxydation catalytique de PPh_3 par les systèmes Mo-Fe.

e) Détermination du dérivé organométallique responsable de l'oxydation de PPh_3

Le produit d'oxydation $Cl_2Fe\text{-}O\text{-}FeCl_2,yDMF$ provenant de $FeCl_2$ est totalement inactif vis-à-vis de PPh_3. Après 2 h à 20°C on n'observe aucune trace de PPh_3O dans la solution. Par contre les solutions de $Mo_2O_4L_2$ soumises à l'action de l'oxygène en présence de $FeCl_2$ et donc transformées en $(\text{-}LMoO_3\text{-})_n$ puis dégazées et mises sous Argon, transforment PPh_3 en PPh_3O très rapidement. Dès l'introduction de PPh_3 dans le milieu, on note l'apparition d'une coloration verte et la solution devient progressivement limpide. Ceci paraît indiquer que l'espèce responsable de l'oxydation de PPh_3 est $(\text{-}LMoO_3\text{-})_n$, le composé du Fe^{III} apportant l'oxygène nécessaire.

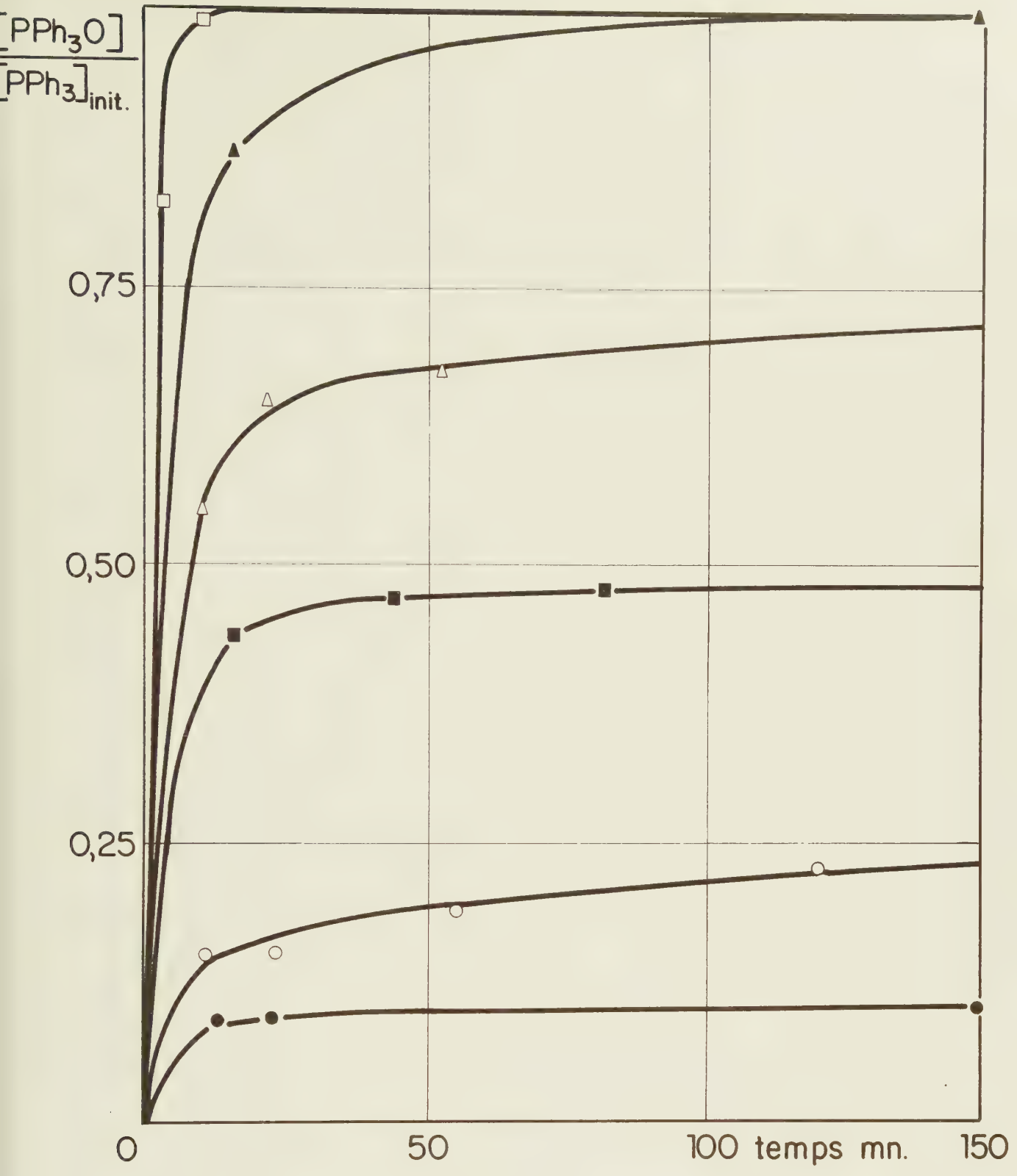
Nous avons vérifié ce dernier point. Pour ce faire, nous avons oxydé à 20°C sous Argon des solutions de DMF contenant à l'instant initial 0,1 $mol.l^{-1}$ de PPh_3 et une quantité catalytique 10^{-2} $mol.l^{-1}$ de $Mo_2O_4L_2$. Le composé oxygéné du fer est obtenu par oxygénation de solutions de $FeCl_2$ dans la DMF. Des quantités variables de cette solution préalablement dégazée et mise sous Argon, sont ajoutées au milieu réactionnel. On suit la formation de PPh_3O par dosage infrarouge.

On a : $\left[FeCl_2 \text{ oxydé}\right] = \left[FeCl_2 \text{ introduit}\right] = 2\left[Cl_2Fe\text{-}O\text{-}FeCl_2,yDMF\right]$

La figure 11 montre la conversion de PPh_3 en PPh_3O en fonction du temps en utilisant des concentrations croissantes en $FeCl_2$ oxydé. En prenant les valeurs maxima du nombre de moles de PPh_3O obtenues sur la courbe précédente et en les portant sur un graphique en fonction du nombre de moles de $FeCl_2$ oxydé introduites, on obtient une droite confondue avec une droite de pente 2 (figure 12). Ce qui indique qu'un atome d'oxygène fixé par 2 molécules de $FeCl_2$ oxyde en présence de quantités catalytiques de $Mo_2O_4L_2$ une molécule de PPh_3 en PPh_3O. Ces constatations indiquent que l'oxygène provient de $Cl_2Fe\text{-}O\text{-}FeCl_2,yDMF$ seule source possible d'oxygène.

Nous avons donc le schéma suivant symbolisant le transfert d'oxygène :

Arrêtés à ce stade de l'expérimentation il aurait été important de montrer que seule l'espèce $(\text{-}LMoO_3\text{-})_n$ était



$[PPh_3] = 0,1\ mol.L^{-1}$ $[Mo_2O_4L_2] = 10^{-2}\ mol.L^{-1}$ $t = 20°C.$

$$\frac{[Cl_2Fe-O-FeCl_2, yDMF]}{[PPh_3]}$$

- ● 0,125
- ○ 0,25
- ■ 0,50
- △ 0,75
- ▲ 1
- □ 2

Figure 11

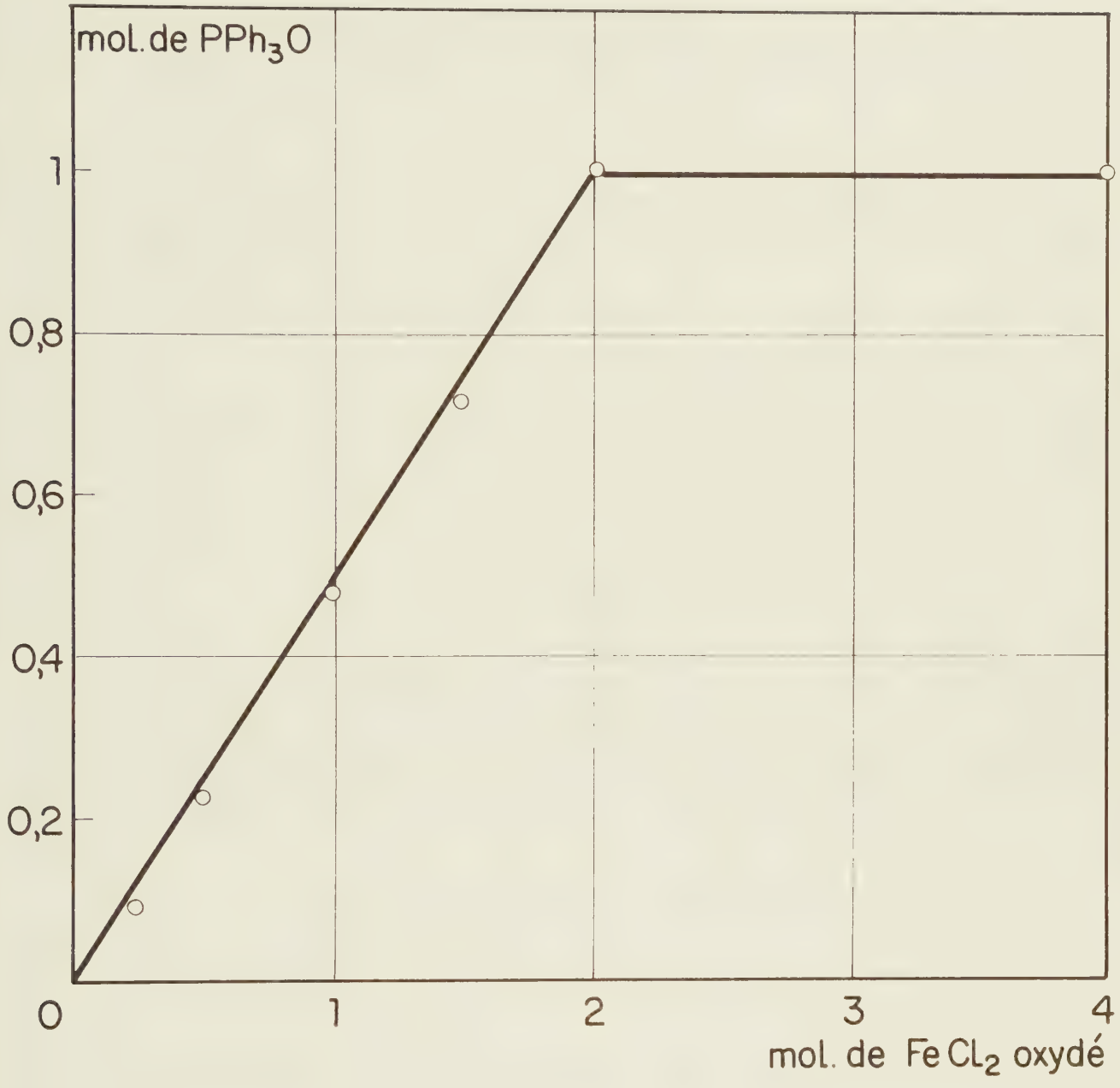


Figure 12

responsable de l'oxydation de PPh_3 selon le schéma :

$$(-LMoO_3-)_n + PPh_3 \xrightarrow[DMF]{Argon} PPh_3O + \text{espèce réduite}$$

La préparation de $(-LMoO_3-)_n$ à partir de $Mo_2O_4L_2$ par action de l'oxygène seul est extrêmement longue et nous avons dû utiliser des quantités catalytiques de $FeCl_2$ pour en préparer des "solutions".

Par addition de PPh_3 les "solutions" de $(-LMoO_3-)_n$ donnent PPh_3O et la spectroscopie IR permet de suivre la disparition progressive de $(-LMoO_3-)_n$ et l'apparition des bandes correspondant à $Mo_2O_4L_2$.

Nous avons par conséquent le schéma suivant :

$$(-LMoO_3-)_n + PPh_3 \longrightarrow PPh_3O + 1/2\ Mo_2O_4L_2$$

IV.2.4. Schéma réactionnel - Discussion

De ces résultats expérimentaux, il ressort qu'au cours du processus d'oxydation catalytique de PPh_3, il se forme un dérivé organométallique oxo du molybdène, ayant une réactivité suffisante pour oxyder le substrat, mais la régénération de l'espèce oxydée du molybdène, à partir d'oxygène moléculaire étant impossible, c'est une espèce oxydée du fer qui permet cette régénération.

Le schéma réactionnel peut se résumer ainsi :

$$4FeCl_2, 2DMF + O_2 \longrightarrow 2Cl_2Fe\text{-}O\text{-}FeCl_2, yDMF$$

$$Mo_2O_4L_2 + 2Cl_2Fe\text{-}O\text{-}FeCl_2, yDMF \longrightarrow 2(-LMoO_3-)_n + 4FeCl_2, 2DMF$$

$$2(-LMoO_3-)_n + 2PPh_3 \longrightarrow Mo_2O_4L_2 + 2PPh_3O$$

L'intervention dans le cycle catalytique du Fe^{III} sous forme de $FeCl_3$, 2DMF paraît peu probable. D'une part l'activité catalytique du système $Mo_2O_4L_2$ - $FeCl_3$, 2DMF est

très inférieure à l'activité du système $Mo_2O_4L_2$-$FeCl_2$. D'autre part, l'action sous Argon de $Mo_2O_4L_2$ sur $FeCl_3$, 2DMF ne conduit pas à un composé actif vis-à-vis de PPh_3.

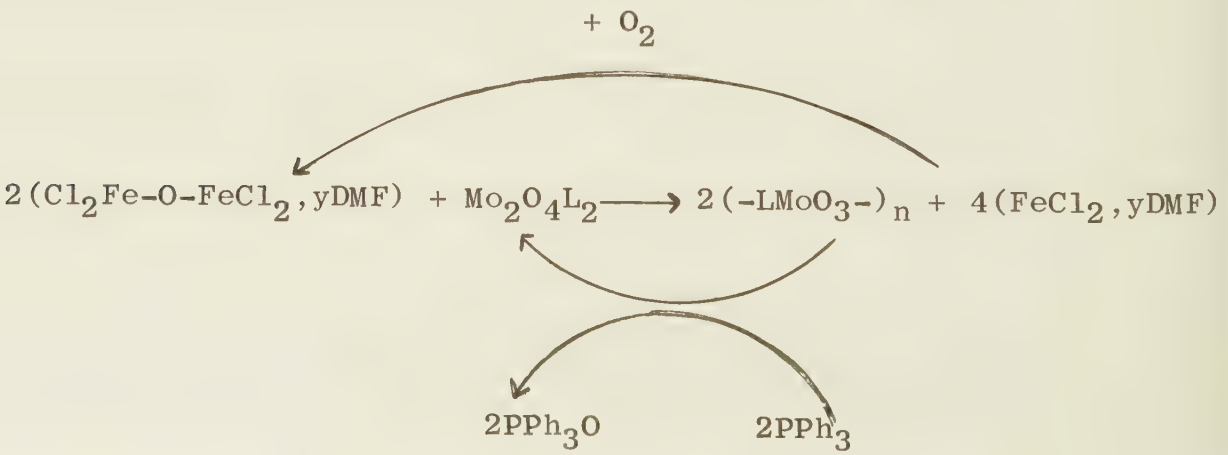
L'oxydation de $Mo_2O_4L_2$ en présence de quantités croissantes de Cl_2Fe-O-$FeCl_2$, yDMF traduirait en fait l'oxydation de $FeCl_2$. L'inhibition par le Fe^{III} constatée dès que la stoechiométrie de la réaction est dépassée, serait un argument en faveur de cette interprétation.

Quant à la forme oxydante vis-à-vis de PPh_3 qui intervient dans le processus catalytique, les résultats montrent qu'il s'agit de $(-LMoO_3-)_n$ et non de Cl_2Fe-O-$FeCl_2$, yDMF. Ce dernier composé joue le rôle de réservoir d'oxygène et sert à régénérer la forme oxydante par réaction sur le composé réduit $Mo_2O_4L_2$.

L'augmentation de la vitesse initiale d'oxydation de PPh_3 (observée figure 10) en présence d'une quantité déterminée de $(-LMoO_3-)_n$ et de quantités croissantes de Cl_2Fe-O-$FeCl_2$,yDMF peut être interprétée par le fait que $FeCl_2$ se forme plus rapidement lorsque la quantité totale de fer augmente. Le composé qui fixe l'oxygène est $FeCl_2$ et la vitesse initiale d'oxydation du système est donc liée à cette concentration en $FeCl_2$. L'examen de la courbe figure 10, révèle une augmentation plus faible de la vitesse initiale d'oxydation pour les valeurs du rapport $\frac{[FeCl_2]}{[Mo_2O_4L_2]}$ au delà de 1,5.

Ceci peut être imputable à l'inhibition du Fe^{II} par des quantités de plus en plus élevées de Cl_2Fe-O-$FeCl_2$, yDMF présentes en solution.

Nous pouvons schématiser l'ensemble des réactions de la façon suivante :



Les résultats obtenus font apparaître une activité des dérivés dioxo du molybdène, autres que les dioxodithiocarbamates. On note toutefois que la coordination par l'azote apporte une réactivité moindre que la coordination par le soufre. La réactivité de ces dérivés a pu être accrue par utilisation d'un système bimétallique.

V - SYSTEMES CHLORURES DE FER-OXYCHLORURES DE MOLYBDENE

Les résultats obtenus précédemment au laboratoire ont montré que les oxychlorures de molybdène utilisés seuls, permettaient l'oxydation des phosphines, mais pas de façon catalytique. Cependant la présence d'isopropanol ou d'isopropylate d'aluminium (5) rendaient ces oxydations catalytiques. Eu égard à ces résultats et compte tenu des observations faites dans le cas des dérivés du molybdène et des esters de cysteine en présence de $FeCl_2$, nous avons pensé que la constitution de systèmes bimétalliques par addition d'un second métal comme le fer, pourrait être une solution pour l'obtention de cycles catalytiques.

Les composés du molybdène employés sont des oxychlorures de Mo^{VI}, MoO_2Cl_2 et $MoOCl_4$. Quant aux composés du fer, après essais de divers sels, nous avons retenu les chlorures de Fe^{II} et de Fe^{III} qui se sont avérés les plus actifs. D'une manière générale, la présence d'eau dans le système a des effets négatifs.

Le composé du Fe^{II} est utilisé sous forme de $FeCl_2$ anhydre. En ce qui concerne le composé du Fe^{III}, pour éviter la fixation d'eau par ce dernier, nous avons utilisé le complexe $FeCl_3$, 2DMF dont la formulation exacte d'après la littérature (30) serait $[Fe(DMF)_4CL_2]^+ FeCl_4^-$. Ayant constaté que l'addition de chlorures de fer aux oxychlorures de molybdène conduit à un système catalysant l'oxydation de la triphénylphosphine par l'oxygène moléculaire, nous avons essayé d'isoler les différentes étapes du processus de transfert d'oxygène afin de déterminer les rôles respectifs des deux métaux.

V.1. ETUDE DU CARACTERE OXYDANT DES OXYCHLORURES DE MOLYBDENE SUR PPh_3

Il était intéressant dans un premier temps d'examiner le comportement des oxychlorures de molybdène seuls en présence de PPh_3 pour essayer de déterminer les produits de réduction des oxychlorures ; produits incapables de fixer directement l'oxygène moléculaire.

- Action des oxychlorures de molybdène sur PPh_3 sous Argon

Les deux composés $MoOCl_4$ et MoO_2Cl_2 sont manipulés à l'abri des traces d'eau en boîte à gants. L'expérimentation a été effectuée à 20°C dans la DMF comme solvant avec des concentrations en PPh_3 de 0,1 $mol.l^{-1}$. La spectroscopie infrarouge de la solution a permis de suivre les réactions d'oxydation en observant la disparition des bandes relatives aux oxygènes oxo des formes oxydées (Tableau IX).

TABLEAU IX

Composés	Mo = O (cm^{-1})	$Mo\langle^{O}_{O}$ (cm^{-1})
$MoOCl_4$	978	
MoO_2Cl_2		910 - 948

Bien que conservé sous Argon et manipulé en boîte à gants, $MoOCl_4$ contient des quantités de MoO_2Cl_2 décelables à l'infrarouge. Ceci est dû à l'action de traces d'eau.

$$MoOCl_4 + H_2O \longrightarrow MoO_2Cl_2 + 2HCl$$

Avec les concentrations employées en $MoOCl_4$ compatibles avec l'analyse infrarouge, il suffit de la présence de traces d'eau dans le solvant ou au cours des opérations de transfert pour transformer une partie non négligeable de $MoOCl_4$ en MoO_2Cl_2 ce qui à priori est gênant pour l'interprétation des résultats.

- Stoechiométrie de la réaction

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la réaction de MoO_2Cl_2 sur PPh_3. En effet, des solutions de $MoOCl_4$ conduisent aussi à la formation de PPh_3O mais du fait de la présence de MoO_2Cl_2 dans les solutions de $MoOCl_4$, il ne

nous a pas été possible de discerner clairement l'activité de $MoOCl_4$ de celle de MoO_2Cl_2. Après transfert d'oxygène sur la phosphine, les bandes dioxo de MoO_2Cl_2 disparaissent au profit d'une bande oxo située à $978cm^{-1}$. Cette bande ne caractérise pas uniquement $MoOCl_4$, mais comme nous le verrons ultérieurement, elle peut être attribuable à un produit réduit tel que $MoOCl_3$.

Nous avons étudié l'oxydation de PPh_3 par MoO_2Cl_2 dans les conditions suivantes :

- atmosphère d'Argon
- t = 20°C
- $[PPh_3] = 0,1\ mol.l^{-1}$
- solvant : DMF

- $\frac{[MoO_2Cl_2]}{[PPh_3]} = 1$
- $\frac{[MoO_2Cl_2]}{[PPh_3]} = 2$

La formation de PPh_3O est suivie en fonction du temps, par dosage infrarouge (figure 13). Pour chacun des cas, le rapport $\frac{[PPh_3O]}{[PPh_3]\ initial}$ tend vers une valeur limite (Tableau X).

TABLEAU X

$\frac{[MoO_2Cl_2]}{[PPh_3]}$	$\frac{[PPh_3O]}{[PPh_3]\ initial}$ limite
1	0,5
2	1

L'examen de ces résultats indique qu'il faut deux fois plus de MoO_2Cl_2 que de PPh_3 pour que tout le PPh_3 soit transformé en PPh_3O.

La réaction entre PPh_3 et $2MoO_2Cl_2$ donne lieu à la formation de PPh_3O et de composés du Mo^V. Les composés provenant de la réduction de MoO_2Cl_2 n'ayant pas été isolés, leur

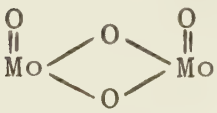
identification résulte de l'interprétation des spectres IR des solutions.

La disparition des deux bandes dioxo à 910 et 948cm^{-1} s'accompagne de l'apparition de bandes d'égale intensité dans la région 900-1000cm^{-1}, la première se situant à 978cm^{-1}, la seconde à 965cm^{-1}. Une troisième bande apparaît également à 740cm^{-1}.

La vibration à 978cm^{-1} est attribuable à une vibration Mo=O. Le molybdène étant réduit, le composé susceptible de se former serait une forme solvatée de $MoOCl_3$.

Pour les complexes du type $MoOCl_3$, 2L, la littérature localise les bandes Mo-O dans la région 900-1000cm^{-1} (31, 32, 38). En synthétisant le complexe $MoOCl_3$, $2PPh_3O$ (33) nous avons pu confirmer ces données. En solution dans la DMF, le composé présente une bande infrarouge à 978cm^{-1}.

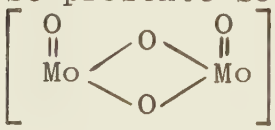
La bande infrarouge à 740cm^{-1} est caractéristique de la vibration antisymétrique Mo-O-Mo du groupement :



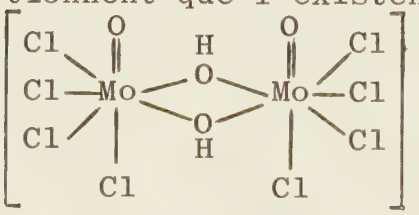
(34, 38).

On attribue la bande Mo=O à 965cm^{-1}, aux vibrations Mo=O de ce groupement.

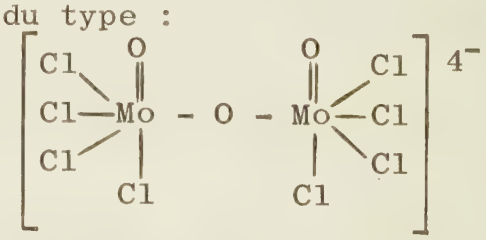
La littérature indique (35, 36) que le molybdène V se présente souvent sous la forme de l'ion dinucléaire :



Bien que les données bibliographiques (37) ne mentionnent que l'existence de dimères du type :

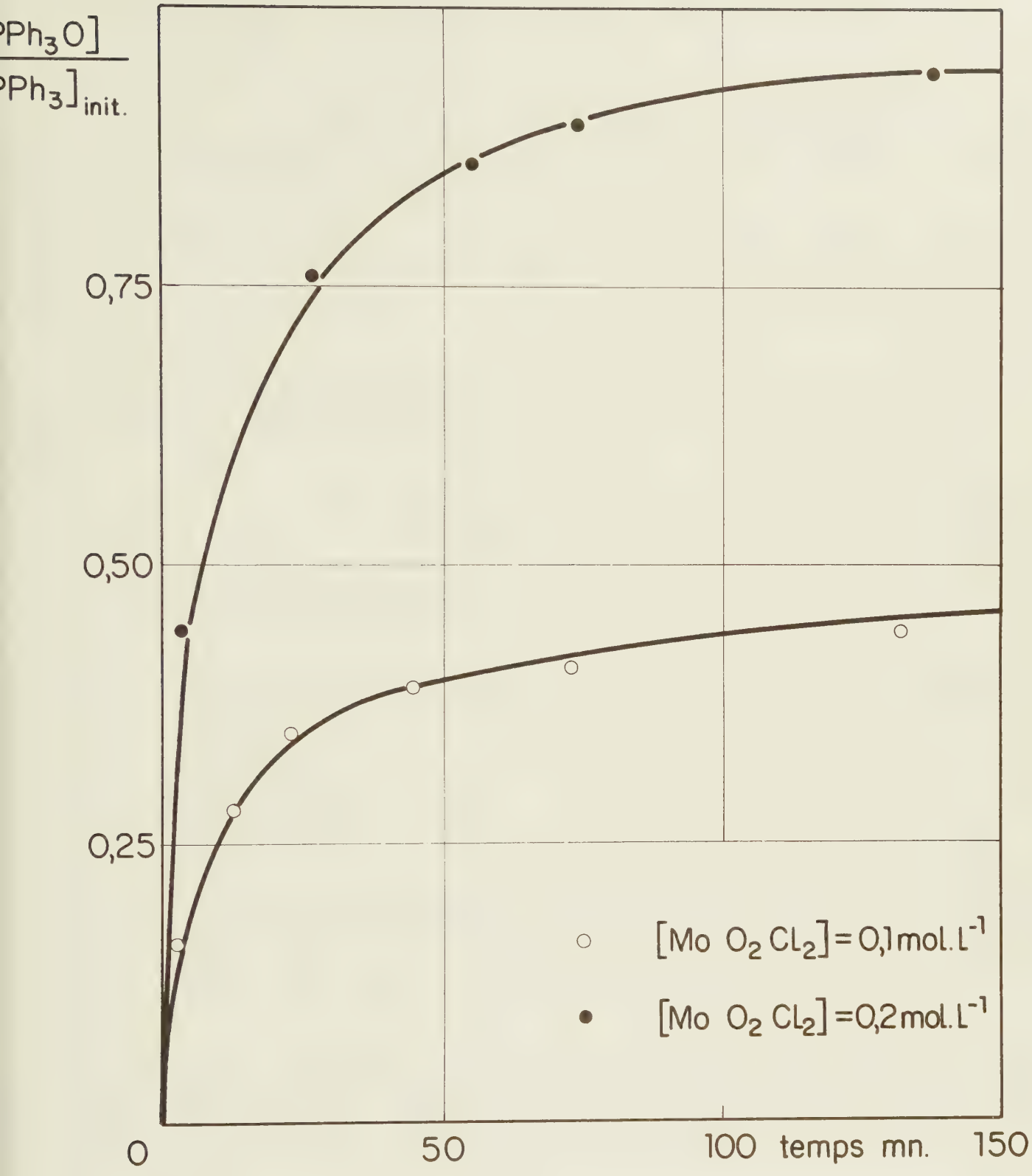


ou



nous avons émis l'hypothèse que ce composé du Mo^V présentant le groupement

avait pour formule brute $Mo_2O_4CL_2$, la



sous Argon solvant : DMF $t = 20°C.$

$[PPh_3] = 0{,}1\ mol.L^{-1}$

Figure 13

présence de deux atomes de chlores étant compatible avec le degré V présenté par le molybdène dans l'ion dinucléaire $Mo_2O_4^{2+}$.

Compte tenu du fait de la stoechiométrie et des remarques ci-dessus, la réaction entre PPh_3 et MoO_2Cl_2 peut alors être écrite comme suit :

$$2MoO_2Cl_2 + PPh_3 \xrightarrow[\text{Sous Argon}]{\text{DMF}} 1/2\ Mo_2O_4Cl_2 + MoOCl_3 + PPh_3O$$

V.2. ETUDE DES SYSTEMES CATALYTIQUES : CHLORURES DE FER - OXYCHLORURES DE MOLYBDENE (MoO_2Cl_2, $MoOCl_4$)

V.2.1. Etude descriptive de l'oxydation catalytique de PPh_3

a) système $MoOCl_4$-$FeCl_2$,2DMF

Nous avons opéré dans divers types de solvants : solvant basique comme la DMF, solvant chloré (dichloréthane et acétone). Les conditions opératoires sont les suivantes :

$t = 35°C$ $\qquad [FeCl_2] = 50 \times 10^{-3}$ mol.l^{-1}

$P_{O_2} = 800$ Torr

$[PPh_3] = 0,25$ mol.l^{-1} $\qquad [MoOCl_4] = 25 \times 10^{-3}$ mol.l^{-1}

Le système catalytique est soumis à l'oxygène avant introduction de PPh_3. La quantité d'oxygène absorbé par la suite correspond à l'oxygène nécessaire pour effectuer la réaction $PPh_3 \longrightarrow PPh_3O$. D'autre part, la formation de PPh_3O est suivie par spectroscopie infrarouge de la solution.

La figure 14 montre l'aspect des courbes d'oxydation en fonction du solvant. L'oxydation s'effectue plus rapidement dans la DMF et nous avons utilisé ce solvant dans le reste de notre étude car en outre il a des propriétés complexantes vis-à-vis de $FeCl_2$.

b) MoO_2Cl_2 - $FeCl_3$, 2DMF

L'utilisation de ce système catalytique dans des conditions identiques aux précédentes fait apparaître une acti-

vité comparable à celle du couple $MoOCl_4$ - $FeCl_2$ (figure 15). D'autre part, l'examen par spectroscopie infrarouge de solutions de $MoOCl_4$ oxygénées en présence de $FeCl_2$ révèle la formation immédiate de MoO_2Cl_2. En fin de réaction le Fe au degré d'oxydation III, se trouve sous forme de $FeCl_3$, 2DMF et non sous forme de $Cl_2Fe-O-FeCl_2$, yDMF dont la présence serait aisément décelable par spectroscopie infrarouge.

Il apparaît donc que le couple MoO_2Cl_2 - $FeCl_3$, 2DMF ou le couple $MoOCl_4$ - $FeCl_2$, 2DMF préalablement oxydé, conduisent au même système catalytique ; globalement on peut écrire :

$$2FeCl_2 + MoOCl_4 + 1/2\ O_2 \longrightarrow MoO_2Cl_2 + 2FeCl_3$$

V.2.2. Recherche du rapport optimum $\frac{Fe}{Mo}$ dans l'oxydation catalytique de PPh_3

Nous avons plus particulièrement étudié le couple $MoOCl_4$-$FeCl_2$ préalablement soumis à l'oxygène et nous avons cherché à connaître pour ce système, le rapport optimum $\frac{Fe}{Mo}$ qui confère la plus grande activité catalytique à la solution.

Au cours de ces oxydations catalytiques de PPh_3 nous avons gardé constante la concentration en molybdène et fait varier la concentration en $FeCl_2$.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

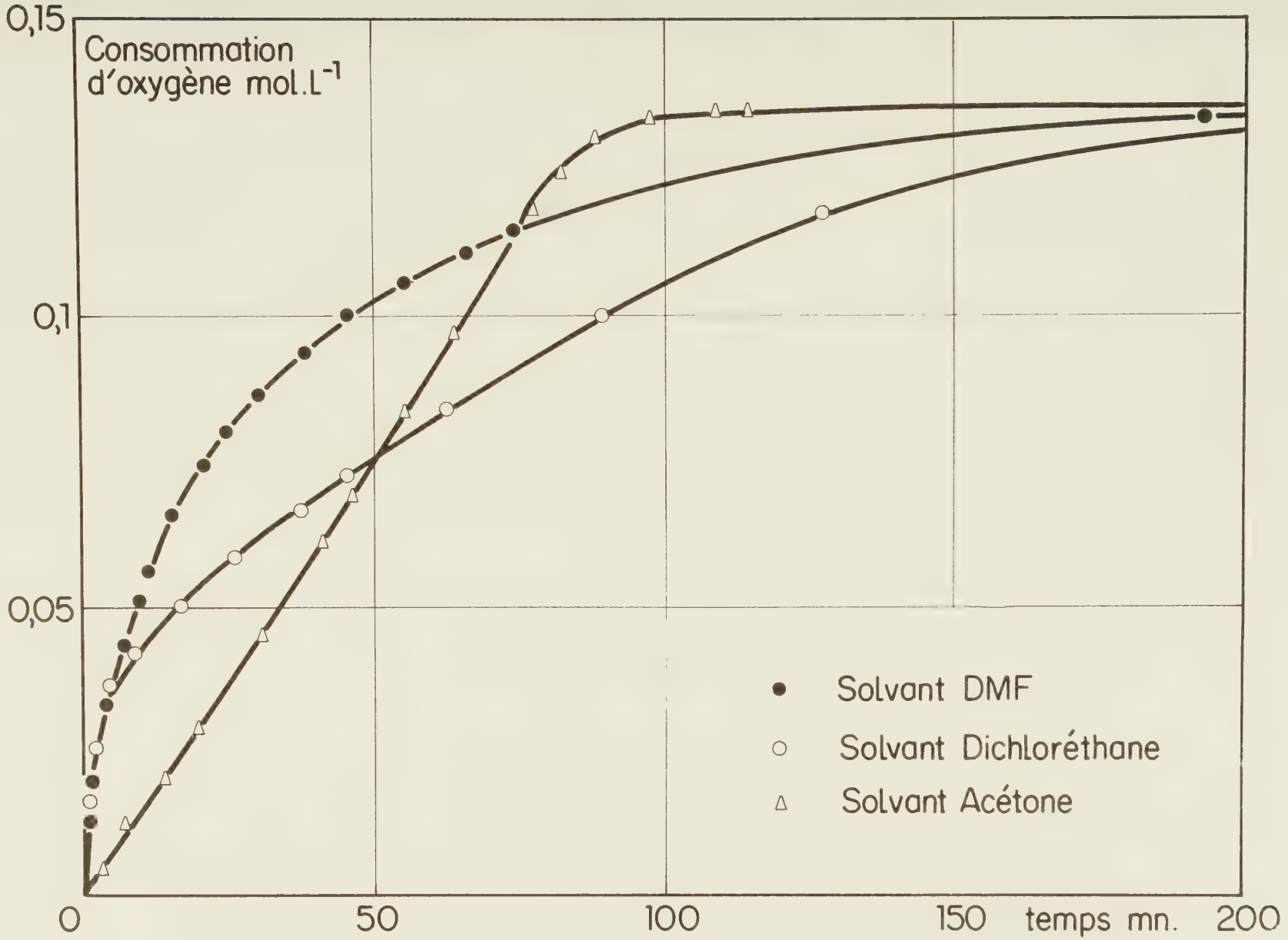
t = 32°C
P_{O_2} = 768 Torr
$[PPh_3]$ = 0,25 mol.l^{-1}

$[MoOCl_4]$ = 12,5 x 10^{-3} mol.l^{-1}
$[FeCl_2]$ varie de :
12,5 x 10^{-4} mol.l^{-1} à
62,5 x 10^{-3} mol.l^{-1}

Le système catalytique est mis sous oxygène pendant 10 minutes avant introduction de PPh_3 afin que, comme nous le verrons par la suite, le molybdène soit sous forme de MoO_2Cl_2, et pour que l'absorption d'oxygène traduise uniquement l'oxydation de PPh_3 en PPh_3O. Après avoir mis sous atmosphère d'Argon, la phosphine est ajoutée et réagit pendant 5 minutes avant l'introduction de l'oxygène.

Le tracé des courbes d'absorption d'oxygène indique que la vitesse d'oxydation passe par un maximum puis décroît pour les fortes valeurs de $[FeCl_2]$. La variation de cette vitesse d'oxydation mesurée à l'instant initial en fonction du

Figure 14



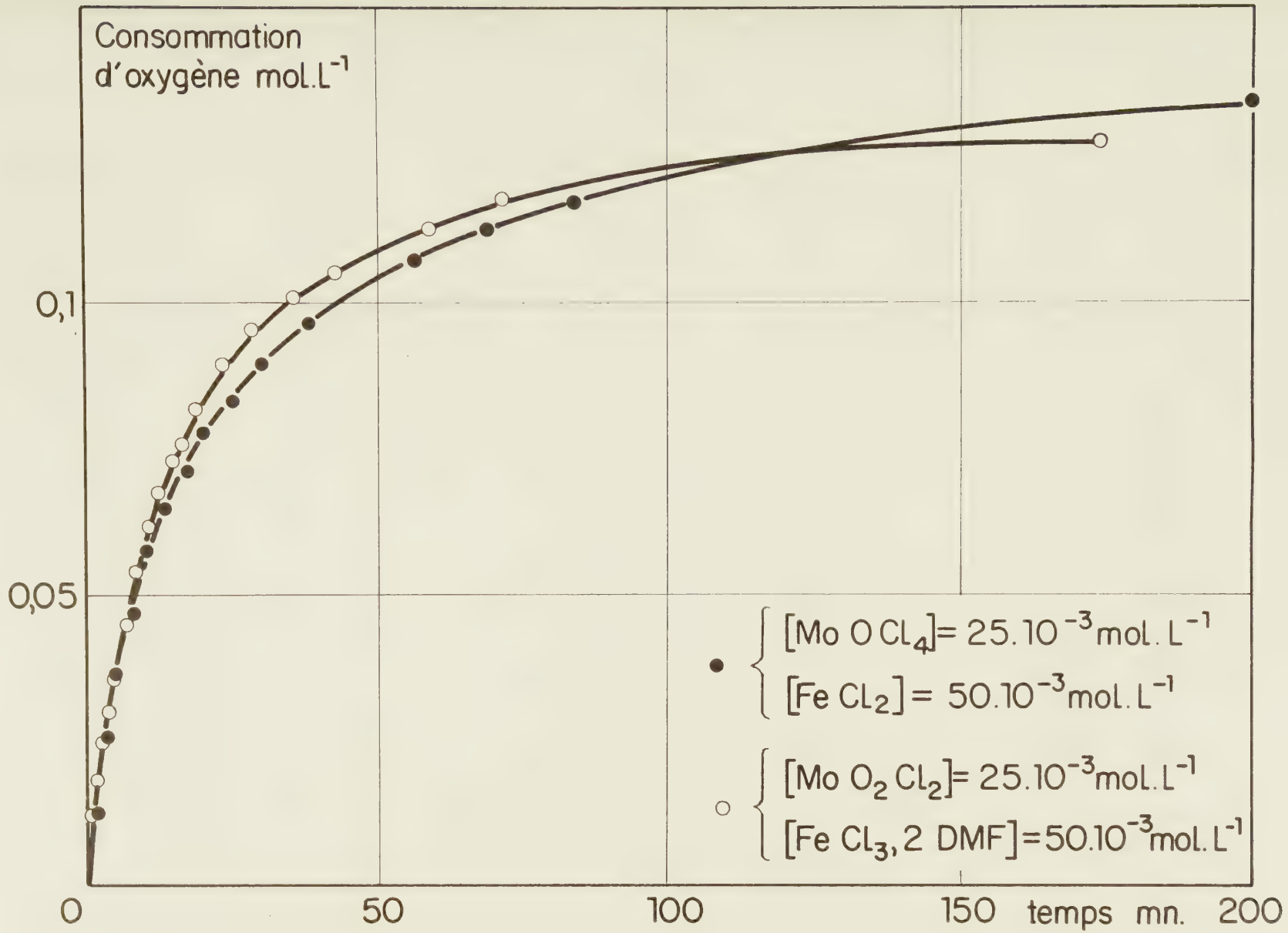
$[Mo\,O\,Cl_4] = 25.10^{-3}\,mol.L^{-1}$

$[Fe\,Cl_2] = 50.10^{-3}\,mol.L^{-1}$

$[PPh_3] = 0,25\,mol.L^{-1}$

$P\,O_2 = 800\,Torr$ $\quad t = 35°\,C.$

Figure 13



PO_2 = 800 Torr t = 35° C.

$[PPh_3]$= 0,25 mol.L^{-1} Solvant : DMF

rapport $\frac{Fe}{Mo}$, la concentration en molybdène restant constante, est traduit par la courbe de la figure 16. Le maximum est obtenu pour un rapport $\frac{Fe}{Mo}$ voisin de 2.

V.2.3. Réactions entre les chlorures de fer et les oxychlorures de molybdène

La facilité relative avec laquelle le fer change de degré d'oxydation nous a conduit à étudier les réactions d'oxydo-réduction qui peuvent exister entre les chlorures de fer et les oxychlorures de molybdène.

a) $MoOCl_4$-$FeCl_3$, 2DMF

Solvant = DMF
t = 20°C
Sous agitation : 90 minutes
Atmosphère d'Argon

$[MoOCl_4] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

$[FeCl_3, 2DMF] = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$

Le spectre infrarouge de la solution ne révèle aucune différence par rapport au spectre de $MoOCl_4$. Lorsque la solution est mise sous oxygène, on ne décèle aucune modification du spectre infrarouge. Il ne se forme pas MoO_2Cl_2. L'absence de réaction entre ces deux composés est compatible avec le fait que le molybdène et le fer sont tous deux à leur degré d'oxydation maximum.

b) $MoOCl_4$-$FeCl_2$

- Sous Argon

t = 20°C
solvant = DMF
$[MoOCl_4] = [FeCl_2] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

C'est une réaction entre du Mo^{VI} et du Fe^{II}. La solution de $MoOCl_4$ verte, devient marron foncé dès introduction de $FeCl_2$. Le spectre infrarouge révèle toujours la présence de la bande Mo=O à 978cm^{-1} qui, comme nous l'avons vérifié, caractérise indifféremment $MoOCl_3$ et $MoOCl_4$. La littérature (31) fait état de la réduction facile de $MoOCl_4$ et $MoOCl_3$ dans les solvants organiques. Des études thermodynamiques indiquent même que la décomposition de $MoOCl_4$ en $MoOCl_3$ et Cl_2 peut avoir lieu à température ambiante [32]. Compte tenu des indications

de la littérature et eu égard au caractère réducteur de $FeCl_2$, il est possible d'envisager l'existence d'oxydo-réduction du type :

$$Mo^{VI} + Fe^{II} \longrightarrow Mo^{V} + Fe^{III}$$

Ceci nous a conduit à essayer de mettre en évidence la formation d'un composé du Fe^{III}, ici $FeCl_3$, 2DMF. La spectroscopie IR ne permettant pas de discriminer entre $MoOCl_4$ et $MoOCl_3$ ni de mettre en évidence la formation de $FeCl_3$ sous la forme du complexe $FeCl_3$, 2DMF, nous avons eu recours à la spectroscopie UV.

Etude UV

En solution dans la DMF, $FeCl_3$, 2DMF, présente une bande UV à 362nm. Or sous Argon dans la DMF, les solutions de $FeCl_2$ par addition de $MoOCl_4$ donnent lieu à l'apparition d'une bande d'absorption à 362nm. Le spectre UV de chacun de ces composés ne révèle pas de bande à cette longueur d'onde. On peut exclure l'hypothèse de formation de $Cl_2Fe\text{-}O\text{-}FeCl_2$. En effet, le spectre UV de ce dernier composé, à la même concentration que $FeCl_3$, 2DMF, présente un fond d'absorption intense, que l'on ne constate pas lorsqu'on fait réagir $FeCl_2$ sur $MoOCl_4$. D'autre part, il n'apparaît pas non plus de bandes Fe-O-Fe à la spectroscopie IR, lorsqu'on fait réagir $FeCl_2$ sur $MoOCl_4$. Le composé du Fe^{III} qui se forme serait donc $FeCl_3$, 2DMF et on aurait bien la réaction :

$$MoOCl_4 + FeCl_2 \longrightarrow MoOCl_3 + FeCl_3$$

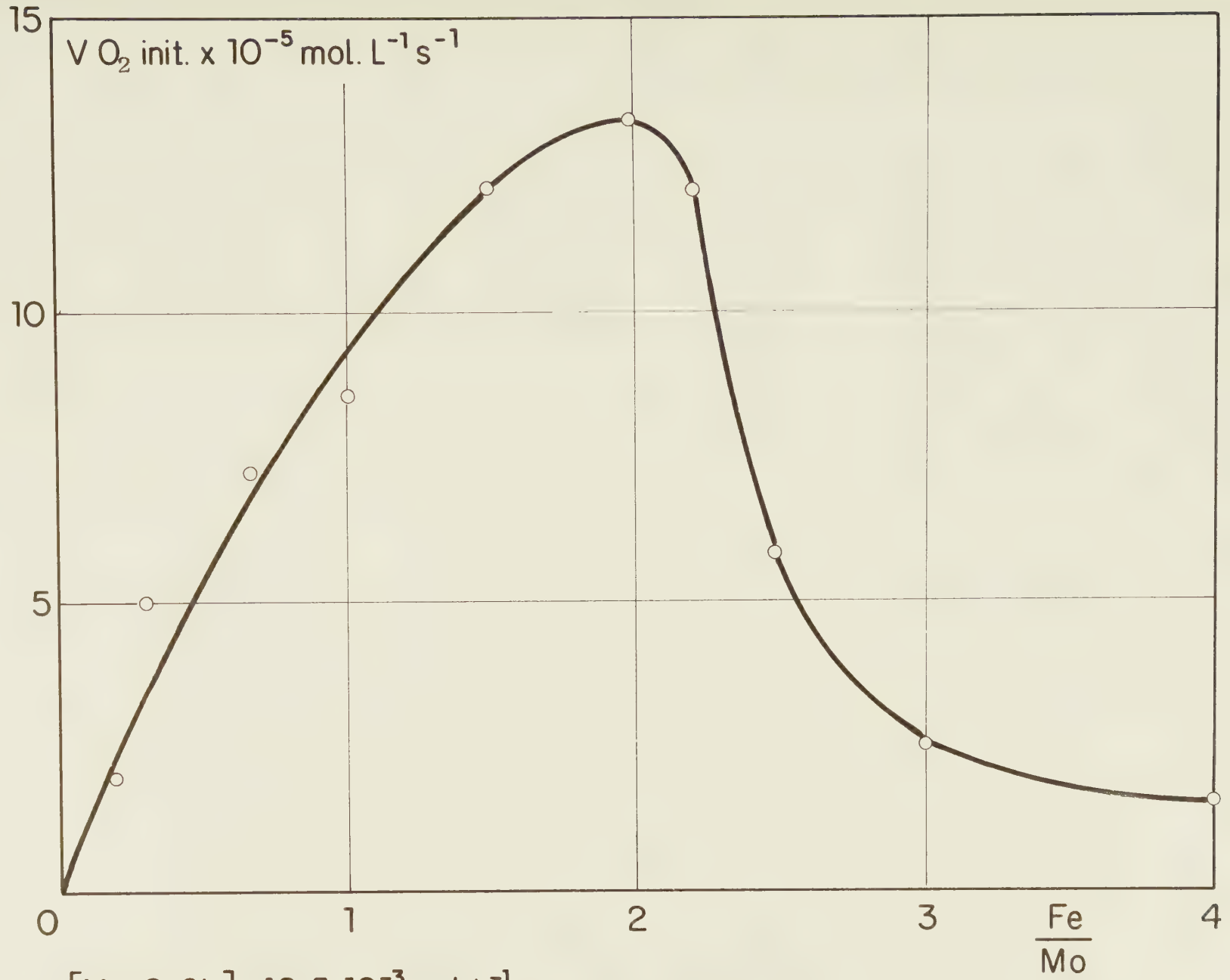
Au cours de cette étude UV, nous nous sommes proposés de confirmer la stoechiométrie de cette réaction et d'apporter des éléments pour conclure en faveur d'une réaction totale ou équilibrée.

La méthode employée a été la méthode de JOB. La grandeur physique mesurée est la densité optique de la bande UV à 362nm. L'absorption due à $MoOCl_3$ dans ce domaine de longueur d'onde est très faible et on peut considérer que la densité optique mesurée est proportionnelle à $[FeCl_3]$.

La somme des concentrations en $[MoOCl_4]$ et $[FeCl_2]$ est gardée constante et égale à : $Co = 1{,}25 \times 10^{-4}$ mol.l-1. Les proportions de $[FeCl_2]$ et $[MoOCl_4]$ varient de telle façon que $[MoOCl_4] + [FeCl_2] = Co$

$[FeCl_2] = xCo$ et $[MoOCl_4] = (1 - x)Co$ x varie de 0 à 1

Les solutions sont agitées sous Argon pendant une



$[Mo\ O\ Cl_4] = 12{,}5.10^{-3}\ mol.L^{-1}$ t = 32°C.

$[PPh_3] = 0{,}25\ mol.L^{-1}$ $P\ O_2 = 768$ Torr.

heure, ce qui permet d'obtenir des valeurs stables pour les bandes UV. Les prélèvements et les mesures s'effectuent sous Argon

Le tracé de la courbe Dopt = f(x) = f $\left(\frac{Fe}{Fe + Mo}\right)$ révèle un maximum pour la valeur $\frac{Fe}{Fe + Mo} = 1/2$, soit : $[FeCl_2] = [MoOCl_4]$ (figure 17).

En considérant la réaction $MoOCl_4 + FeCl_2 \longrightarrow MoOCl_3 + FeCl_3$ et en tenant compte du fait que la somme des concentrations en $[MoOCl_4]$ et $[FeCl_2]$ est gardée constante et égale à Co, on démontre que la concentration en $FeCl_3$ passe par un maximum pour $[FeCl_2] = [MoOCl_4]$ que la réaction soit totale ou équilibrée (voir annexe I), ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux et ce qui laisse penser que la stoechiométrie de la réaction est bien celle qui a été envisagée.

L'examen de la courbe expérimentale Dopt = f(x) qui présente l'aspect de deux segments de droite, ne permet pas d'exclure l'existence d'un équilibre. En effet (voir annexe I) si dans l'hypothèse d'une réaction totale on a bien deux segments de droite, dans le cas de l'existence d'un équilibre :

$$MoOCl_4 + FeCl_2 \rightleftharpoons MoOCl_3 + FeCl_3$$

fortement déplacé dans le sens $FeCl_3$ la courbe D = f(x) est proche également de la courbe expérimentale. On a reporté sur le graphique la courbe expérimentale D = f $[FeCl_3]$ pour

$$K = \frac{[FeCl_3][MoOCl_3]}{[FeCl_2][MoOCl_4]} = 15,9$$

avec $$[FeCl_3] = \frac{KCo - \sqrt{K^2Co^2 - 4(K - 1)\,KCo^2x(1 - x)}}{2(K - 1)}$$

Une expérimentation complémentaire nous a conduit à penser que nous étions en présence d'une réaction équilibrée. En effet $MoOCl_3$ est stable vis-à-vis de l'oxygène, mais les solutions $MoOCl_3 + FeCl_3$ en présence d'oxygène donnent lieu à la formation de MoO_2Cl_2. Or $MoOCl_4$ en présence de $FeCl_2$ conduit à ce même dérivé. Ces observations sont favorables à l'existence d'un équilibre et nous avons admis cette hypothèse.

$$FeCl_2 + MoOCl_4 \overset{K}{\rightleftharpoons} FeCl_3 + MoOCl_3 \quad \text{avec } K = 15,9$$

ou $$FeCl_3 + MoOCl_3 \overset{K_1}{\rightleftharpoons} FeCl_2 + MoOCl_4 \quad \text{avec } K_1 = 6,29 \times 10^{-2}$$

o Sous oxygène

$MoOCl_4$ en présence de $FeCl_2$ est oxydé dans la DMF à 20°C. $[MoOCl_4] = 0,1$ mol.l^{-1} et $[FeCl_2] = 0,2$ mol.l^{-1}.

Il apparaît très rapidement les bandes dioxo de MoO_2Cl_2 à la spectroscopie infrarouge. La bande Fe-O-Fe à 860cm^{-1} n'est pas décelable en fin de réaction. $FeCl_2$ est vraisemblablement oxydé en $FeCl_3$ alors que $MoOCl_4$ est transformé en MoO_2Cl_2. La réaction ayant lieu dans la DMF, ces composés sont sous forme de complexe, et il a été possible d'isoler dans cette solution après plusieurs semaines, un composé cristallisé vert. Le spectre IR et le dosage du molybdène confirment qu'il s'agit du complexe MoO_2Cl_2, 2DMF.

Nous avons cherché à savoir comment s'effectuait cette réaction, en isolant les diverses étapes.

Dans la DMF, $FeCl_2$ est oxydé en Cl_2Fe-O-$FeCl_2$,yDMF. La solution ainsi préparée est dégazée, réagit sous Argon avec $MoOCl_4$ à 20°C dans les proportions 2 atomes de fer pour 1 atome de molybdène. On obtient presque instantanément MoO_2Cl_2. Il semblerait donc qu'il y ait oxydation de $FeCl_2$ puis formation de MoO_2Cl_2 à partir de $FeCl_2$ oxydé suivant les réactions :

$$2FeCl_2 + 1/2\ O_2 \xrightarrow{DMF} Cl_2Fe\text{-}O\text{-}FeCl_2,yDMF$$

$$Cl_2Fe\text{-}O\text{-}FeCl_2,yDMF + MoOCl_4 \longrightarrow 2FeCl_3 + MoO_2Cl_2$$

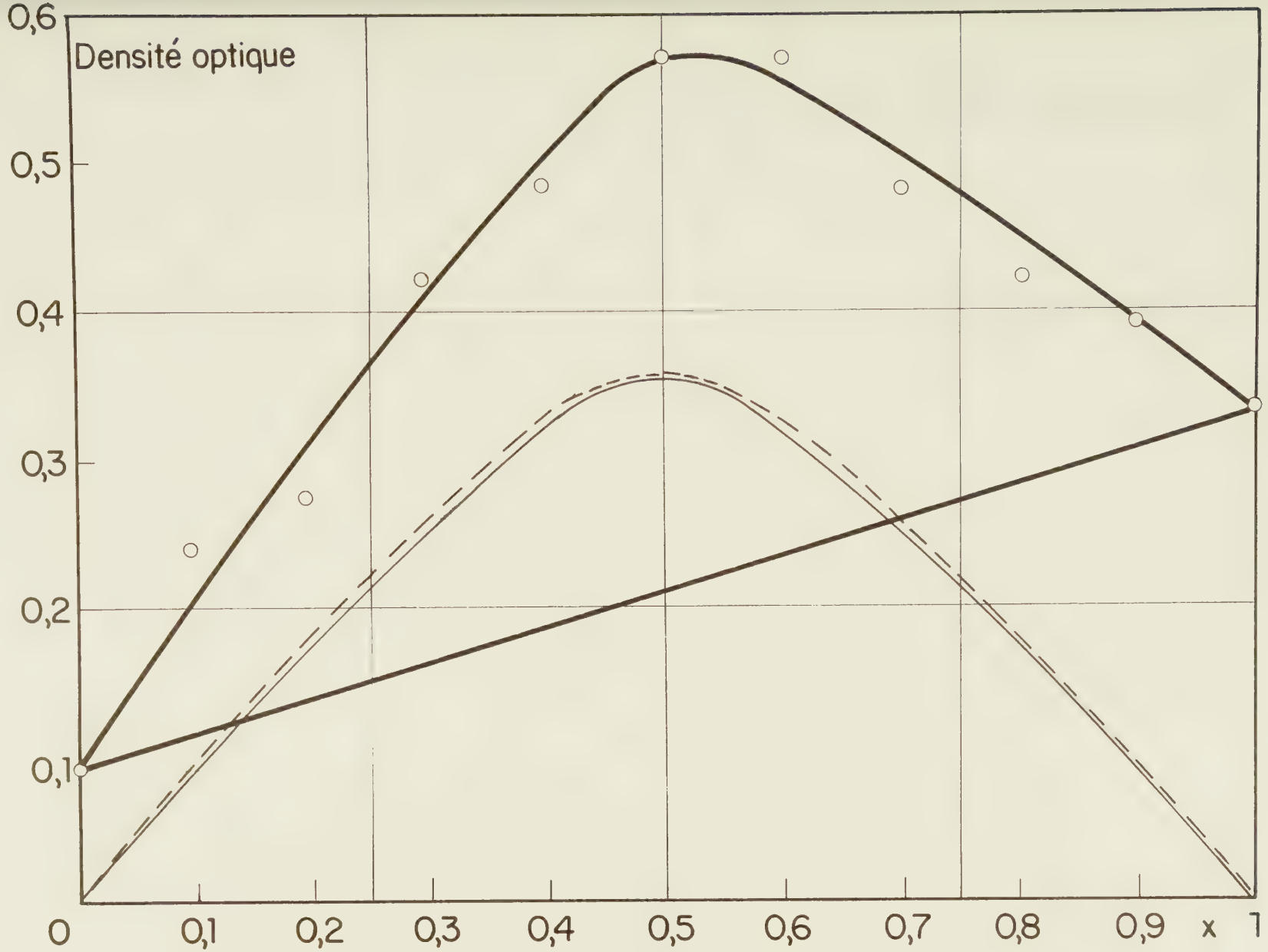
L'oxychlorure $MoOCl_4$ en présence de $FeCl_2$ et d'oxygène se transforme donc en le composé dioxo. Nous allons donc étudier le comportement de ce dérivé.

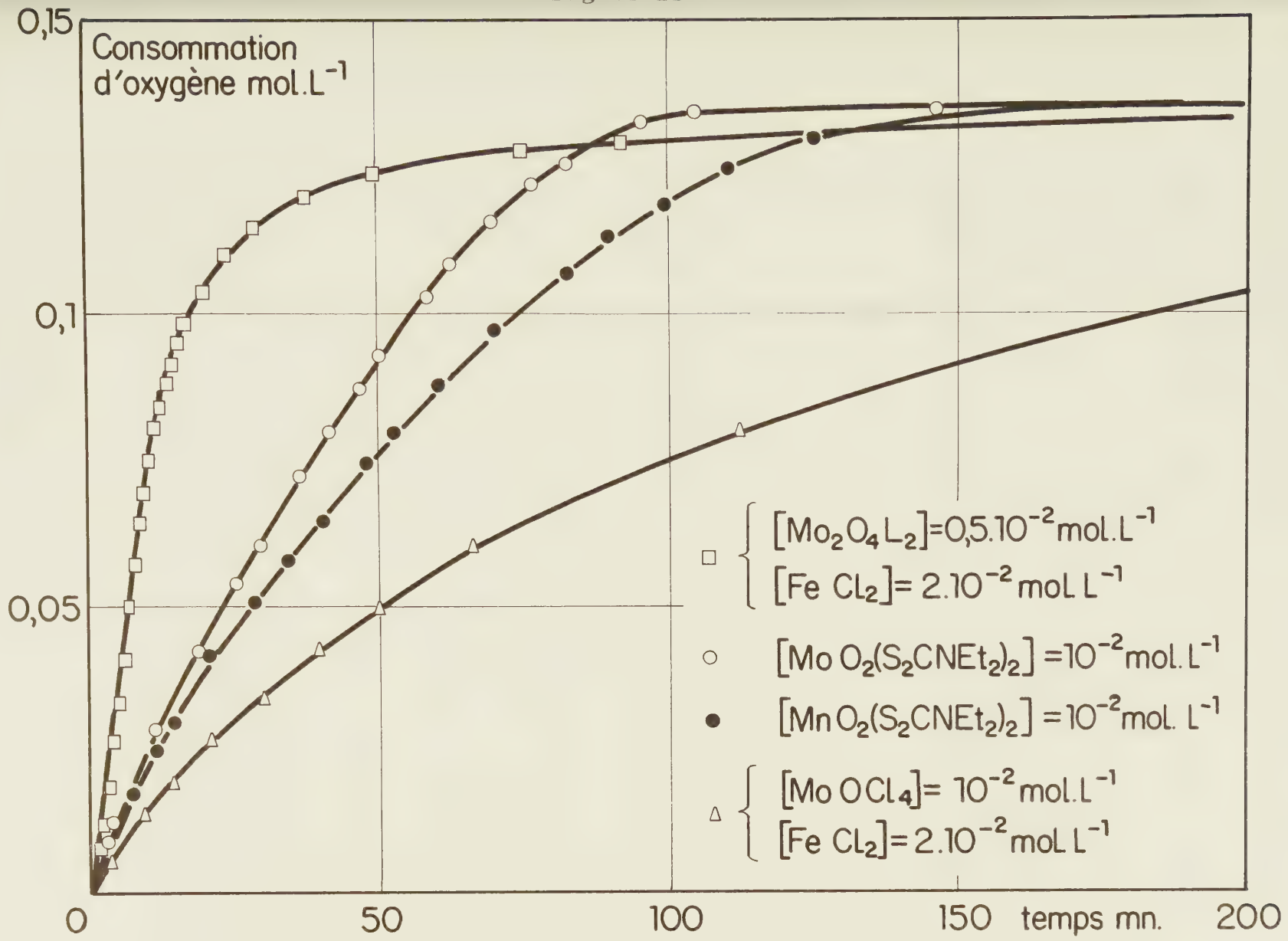
c) MoO_2Cl_2-$FeCl_3$

Sous Argon comme sous oxygène dans la DMF, il n'est pas noté de réaction entre ces deux composés. Les bandes infrarouges de MoO_2Cl_2 ne sont pas modifiées.

d) MoO_2Cl_2-$FeCl_2$

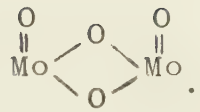
Dans la DMF, sous Argon, MoO_2Cl_2 réagit avec $FeCl_2$. La spectroscopie infrarouge permet de noter la diminution d'intensité des bandes dioxo de MoO_2Cl_2 et l'apparition des bandes


Densité optique
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
x
1
Fe Cl2 + Mo O Cl4
Fe Cl3 courbe expérimentale
" courbe théorique (K=15,9)



$P O_2 = 800$ Torr t = 35° C.

$[PPh_3] = 0{,}25\ mol^{-1}$ Solvant : DMF

à 965cm^{-1} et 740cm^{-1} caractéristiques du groupement  .

La présence du groupement Fe-O-Fe n'est pas mise en évidence ce qui indiquerait que le Fe^{III} formé est sous forme de $FeCl_3$. Le composé du Mo^V formé serait $Mo_2O_4Cl_2$ déjà mentionné lors de la réduction de MoO_2Cl_2 par PPh_3, le réducteur dans ce cas étant $FeCl_2$.

$$MoO_2Cl_2 + FeCl_2 \xrightarrow[\text{sous Argon}]{\text{DMF}} 1/2\ Mo_2O_4Cl_2 + FeCl_3$$

Si les produits obtenus sont bien ceux qui résultent de cette équation, l'expérience montre que la réaction n'est pas totale. En effet si on effectue la réaction ci-dessus sous Argon dans des proportions stoechiométriques, on peut montrer que l'addition de $FeCl_3$, 2DMF après que le taux de transformation ait atteint 90 % environ, fait augmenter la teneur en dérivé dioxo ainsi que l'indique l'analyse IR. On serait donc en présence d'une réaction équilibrée.

$$MoO_2Cl_2 + FeCl_2 \underset{\text{Argon}}{\overset{\text{DMF}}{\rightleftharpoons}} 1/2\ Mo_2O_4Cl_2 + FeCl_3$$

La formation de $Mo_2O_4Cl_2$ n'ayant pu être mise clairement en évidence car le composé n'a pas été isolé, nous avons fait une hypothèse simplificatrice en assimilant $Mo_2O_4Cl_2$ à MoO_2Cl, le molybdène étant au degré d'oxydation V dans les deux cas.

Nous avons évalué au moyen de la spectroscopie infrarouge la constante d'équilibre K_2 à 0,30 (voir annexe II).

$$MoO_2Cl + FeCl_3 \overset{K_2}{\rightleftharpoons} MoO_2Cl_2 + FeCl_2$$

V.2.4. Schéma réactionnel - Discussion

Les résultats expérimentaux ont montré que MoO_2Cl_2 oxyde stoechiométriquement PPh_3. Aucun des trois composés de molybdène, que ce soit MoO_2Cl_2, $MoOCl_3$ ou $MoOCl_4$, ne permet l'oxydation catalytique de PPh_3. On peut en conclure que les composés du molybdène V introduits en solution en tant que tels ou résultant de la réduction in situ de molybdène VI, ne sont pas susceptibles d'être oxydés seuls par l'oxygène moléculaire.

L'adjonction de $FeCl_2$ au milieu réactionnel permet d'obtenir un système catalysant l'oxydation de PPh_3 par l'oxygène moléculaire. Le rôle du fer est double ; il permet de

régénérer par l'oxygène l'oxychlorure MoO_2Cl_2 capable d'oxyder PPh_3 et il permet également les échanges de ligand chlore.

Les équations résumant l'ensemble des phénomènes, sont les suivantes :

(1) $4FeCl_2 + O_2 \longrightarrow 2Cl_2Fe\text{-}O\text{-}FeCl_2$

(2) $2Cl_2Fe\text{-}O\text{-}FeCl_2 + 2MoOCl_4 \longrightarrow 2MoO_2Cl_2 + 4FeCl_3$

(3) $2MoO_2Cl_2 + PPh_3 \longrightarrow PPh_3O + MoOCl_3 + MoO_2Cl$

(4) $MoOCl_3 + FeCl_3 \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} MoOCl_4 + FeCl_2$

(5) $MoO_2Cl + FeCl_3 \overset{K_2}{\rightleftharpoons} MoO_2Cl_2 + FeCl_2$

Réactions auxquelles on doit ajouter les équilibres entre Cl^- et les diverses formes du Fe^{II} et du Fe^{III}.

(6) $FeCl_2 \rightleftharpoons FeCl^+ + Cl^-$

(7) $FeCl_3 + Cl^- \rightleftharpoons FeCl_4^-$

(8) $Cl_2Fe\text{-}O\text{-}FeCl_2 + 2Cl^- \rightleftharpoons (Cl_3Fe\text{-}O\text{-}FeCl_3)^{2-}$

Dans ce système comme dans le cas des composés du molybdène avec les esters de cysteine, la fixation d'oxygène moléculaire se ferait par l'intermédiaire de $FeCl_2$. L'oxygène fixé au fer dans le composé $Cl_2Fe\text{-}O\text{-}FeCl_2$ est cédé ensuite au molybdène pour former un composé dioxo MoO_2Cl_2 qui oxyde PPh_3. La complexation de l'espèce oxygénée du fer par Cl^-, rendrait beaucoup plus lente la réaction (2), du composé oxo avec $MoOCl_4$.

Cependant ce système catalytique est différent du précédent. D'une part dans ce cas, le Fe^{III} peut se trouver sous forme de $FeCl_3$. D'autre part nous avons constaté qu'au cours de l'oxydation catalytique de PPh_3 par ce système, la vitesse initiale d'oxydation passait par un maximum pour le rapport $\frac{Fe}{Mo} = 2$ (figure 17). Ce dernier phénomène pourrait être interprété par l'intervention de l'équilibre (8) sur la concentration en $FeCl_2$ disponible à l'instant initial. En effet, comme nous l'avons déjà vu au paragraphe V.2.2., les conditions expérimentales sont telles que dans le cas où $[Fe]$ total $< [2Mo]$ total, tout le $Cl_2Fe\text{-}O\text{-}FeCl_2$ formé a été consommé avant l'introduction de PPh_3. L'oxydation de PPh_3 sous atmosphère inerte se traduit par l'apparition de $FeCl_3$

qui par l'intermédiaire des réactions 4 et 5 donne naissance à $FeCl_2$ qui est l'agent de fixation de l'oxygène moléculaire. On peut donc concevoir que dans un premier temps, la vitesse initiale d'oxydation augmente avec [Fe] total. Mais lorsque [Fe] total $>$ 2[Mo] total, il reste dans la solution l'excès de $Cl_2Fe\text{-}O\text{-}FeCl_2$ qui n'est pas nécessaire à la transformation de $MoOCl_4$ en MoO_2Cl_2. Le complexe oxygéné de fer va capter des ions Cl^- selon la réaction (8) ce qui diminue $[FeCl_2]$. Si l'équilibre (8) est fortement déplacé vers la forme complexée $[Cl_3Fe\text{-}O\text{-}FeCl_3]^{2-}$ on assistera à une diminution importante de la vitesse d'oxydation initiale. Une investigation cinétique approfondie permettrait de vérifier ces hypothèses qui apparaissent plausibles.

CONCLUSION

Dans le cadre de ce travail se rapportant à l'activation catalytique de l'oxygène moléculaire par des dérivés organométalliques des métaux de transition, nous avons mis en évidence des systèmes permettant de catalyser l'oxydation de PPh_3 prise comme réaction-test.

Si l'on excepte le cas du chrome VI trop actif et se réduisant au degré Cr^{III} particulièrement stable, le manganèse et surtout le molybdène ont permis d'obtenir des résultats intéressants.

Les dialkyldithiocarbamates de manganèse $Mn(S_2CNEt_2)_2$ et $Mn(S_2CNEt_2)_2$ qui permettent d'obtenir un système actif, se distinguent toutefois assez nettement dans leur comportement, des dérivés correspondants du molybdène (5). En effet, dans le cas du manganèse lors de l'oxygénation du dérivé organométallique, le ligand quitte le métal pour donner un disulfure et la forme oxygénée est un dérivé polymérique oxo du manganèse maintenu en solution grâce au pouvoir donneur du DMF. Le disulfure facilite l'oxydation de PPh_3 en PPh_3O et permet de régénérer $MnO(S_2CNEt_2)_2$. Le système est nettement plus complexe que dans le cas des dithiocarbamates de molybdène plus stables quant aux ligands, et qui constituent les seules formes actives du milieu réactionnel.

La présence des ligands dithiocarbamates confère une réactivité particulière aux oxygènes oxo du molybdène ; en effet les tentatives effectuées en opérant avec des monothiocarbamates ou avec des ligands mixtes dithiocarbamates et acétates, n'ont pas abouti à des résultats positifs ; de même, le remplacement d'un atome d'oxygène par un atome de soufre dans un dialkyldithiocarbamate de molybdène fait disparaître l'activité catalytique.

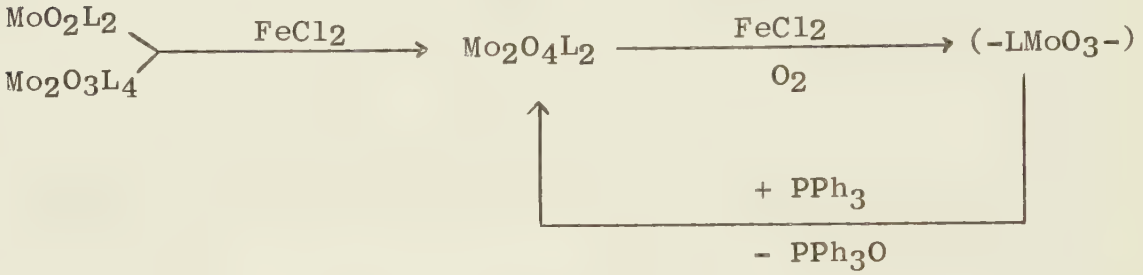
Les esters de cysteine toutefois sont des ligands dans lesquels, outre le soufre, l'azote paraît apporter une certaine mobilité aux oxygènes oxo. Encore faut-il constater que le système

$$2MoO_2L_2 + PPh_3 \longrightarrow Mo_2O_3L_4 + PPh_3O$$

$$\uparrow \quad + 1/2\ O_2 \quad \downarrow$$

est d'évolution particulièrement lente.

Les travaux faits pour activer ce système ont conduit à réaliser un système bimétallique Mo-Fe, le fer étant utilisé sous forme de $FeCl_2$. La présence de $FeCl_2$, outre qu'elle permet la transformation des espèces MoO_2L_2 et $Mo_2O_3L_4$ en $Mo_2O_4L_2$ qui, seul, n'est que faiblement actif, permet de transformer ce dernier en $(-LMoO_3-)_n$ qui oxyde rapidement la phosphine pour régénérer $Mo_2O_4L_2$.



L'étude de ce système a permis de montrer que le rôle du fer consistait en la fixation d'oxygène moléculaire, pour donner un dérivé capable de transférer un atome d'oxygène sur un composé du molybdène qui ainsi devient actif vis-à-vis de la phosphine. Il y a en fait une cocatalyse.

Nous avons vu que dans le cas du système oxychlorures de molybdène-$FeCl_2$, un mécanisme similaire régit les phénomènes, le ligand chlore jouant un rôle tout à fait particulier.

Les résultats obtenus confirment le rôle privilégié des ligands soufrés dans le domaine de l'activation de l'oxygène moléculaire par les métaux de transition, molybdène et manganèse ; la possibilité d'obtenir des systèmes bimétalliques actifs agrandit le champ d'expérimentation et il est permis d'espérer obtenir des systèmes permettant de fixer dans des conditions douces l'oxygène sur les oléfines.

VI - PARTIE EXPERIMENTALE

VI.1. APPAREILLAGE - TECHNIQUES DE SYNTHESES

- Absorption d'oxygène

On mesure l'absorption d'oxygène à pression constante. L'appareil se compose d'un réacteur en verre pyrex à double paroi. Il est relié à un manomètre différentiel à mercure et à une burette étalonnée également à double paroi. On maintient à températures constantes le réacteur et la burette en faisant circuler un liquide thermostatique. Au fur et à mesure que l'oxygène est consommé, on remplace dans la burette le volume d'oxygène consommé par un volume égal de mercure de façon à maintenir une pression constante (figure 19).

- Spectres infrarouges

Au cours des diverses expériences la quantité de PPh_3O formé se mesure par dosage infrarouge des solutions de DMF. Ces opérations s'effectuent sous atmosphère d'Argon. La bande IR servant au dosage est la bande P-O à $720cm^{-1}$. PPh_3 possédant deux bandes IR à $700cm^{-1}$ et $750cm^{-1}$ qui peuvent interférer sur la bande à $720cm^{-1}$ de PPh_3O, nous avons établi une courbe d'étalonnage en gardant $[PPh_3] + [PPh_3O]$ constant et en faisant varier les proportions de PPh_3O par rapport à PPh_3 de façon à reproduire les conditions des expériences où PPh_3 est transformé en PPh_3O, la somme des concentrations en PPh_3O et PPh_3 restant constante.

- Solvant : DMF
- $[PPh_3] + [PPh_3O] = 0,1\ mol.l^{-1}$

La courbe d'étalonnage obtenue est une droite.

Les prélèvements s'effectuent au moyen de seringues munies d'un robinet métallique. La solution est ensuite introduite sous Argon dans la cellule infrarouge au moyen du dispositif de la figure 20. Les cellules sont des cellules NaCl de 0,1 mm d'épaisseur. La mesure a lieu en différentiel avec une seconde cellule contenant le solvant.

Les appareils utilisés sont :

- le spectrographe PERKIN ELMER, modèle 21
- le spectrographe PERKIN ELMER, modèle 457.

- Spectres UV

Les spectres UV sont effectués en différentiel par rapport au solvant.

Les cellules sont munies d'obturateurs à jupe. Les solutions sont introduites sous Argon au moyen d'une seringue munie d'un robinet.

- cellules employées : quartz, épaisseur : 1cm (figure 21)
- appareil : spectrographe PERKIN ELMER, modèle 402.

- Solvants

Les composés utilisés étant souvent sensibles à l'air ou à l'humidité, les solvants employés doivent renfermer le moins possible d'eau et d'oxygène. Les solvants sont distillés sous Argon sur $CaCl_2$ ou P_2O_5, dégazés et conservés sous Argon sur tamis moléculaire. Ce tamis moléculaire 4 A° a été préalablement séché 4 heures dans un four à 450°C.

- Synthèses

Pour certains composés comme $Mn(S_2CNEt_2)_2$ ou $Mo_2O_3(S\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)COOEt)_4$ très sensibles à l'oxygène, toutes les opérations de synthèse, filtration, lavage et séchage, ont lieu sous Argon dans un appareil de verrerie dont le schéma est traduit par la figure 22.

VI.2. SYNTHESES DES COMPLEXES

- $MnO(S_2CNEt_2)_2$

Ce composé s'obtient de la même façon que $Mn(S_2CNEt_2)_2$

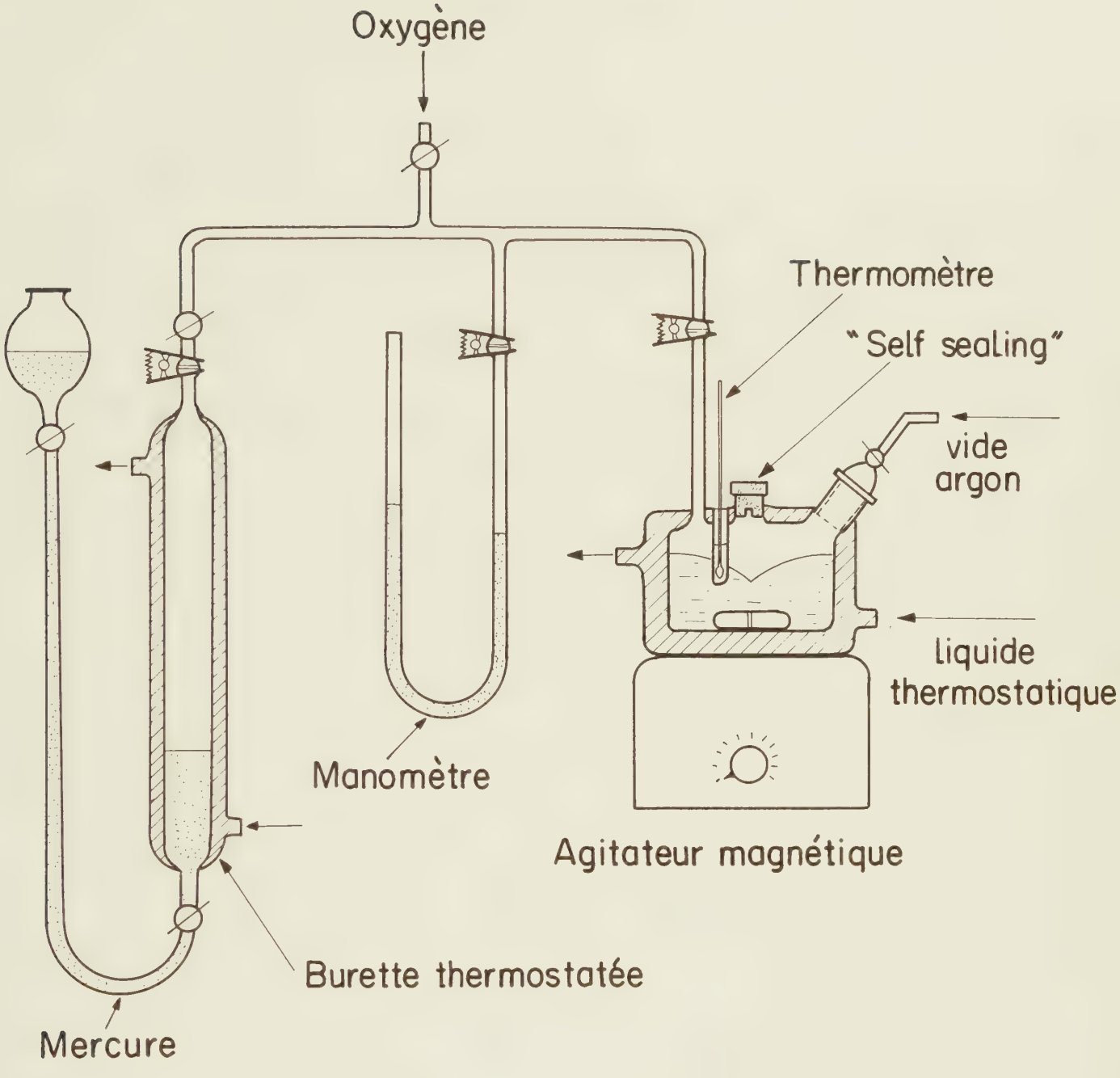


Figure 19

APPAREIL D'ABSORPTION D'OXYGENE

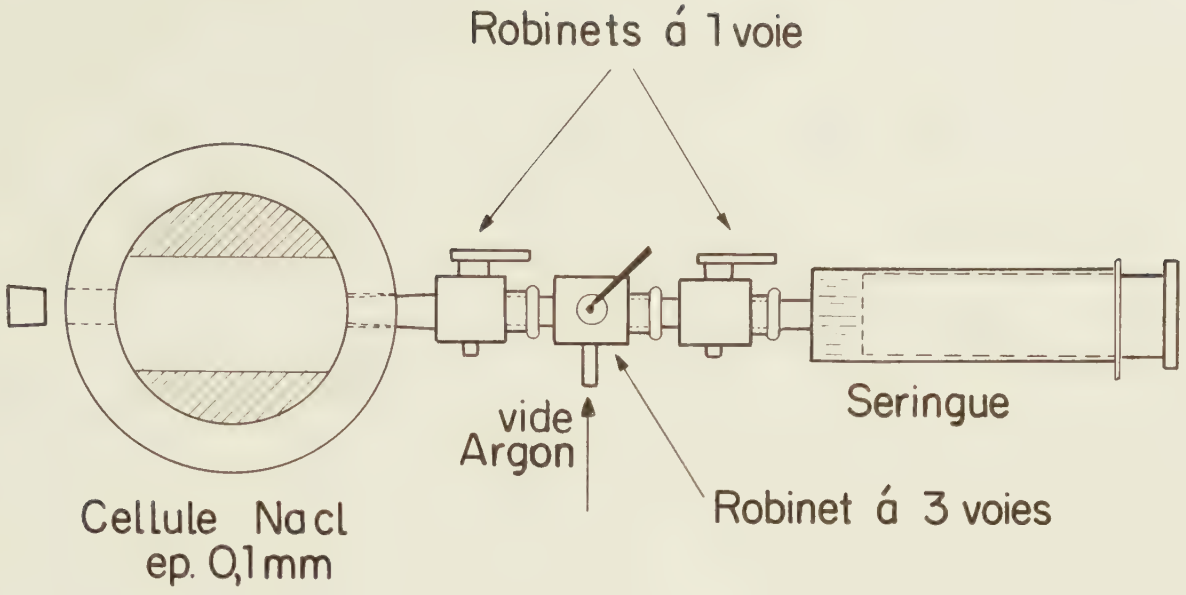


Figure 20 : DOSAGES I.R. SOUS ARGON

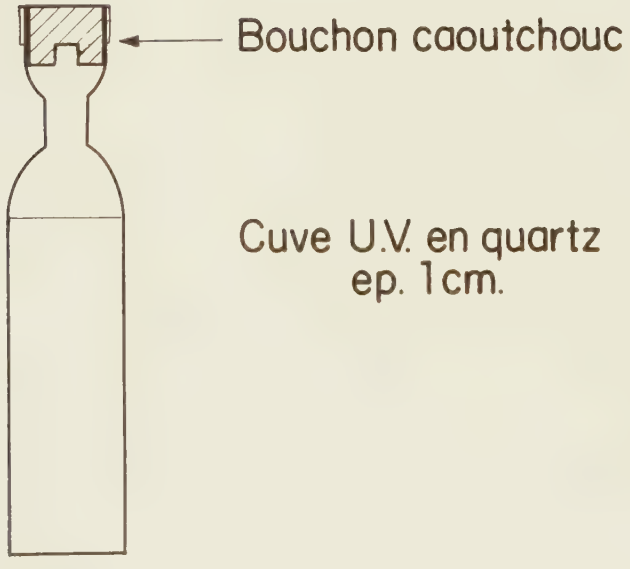


Figure 21 : DOSAGES U.V. SOUS ARGON

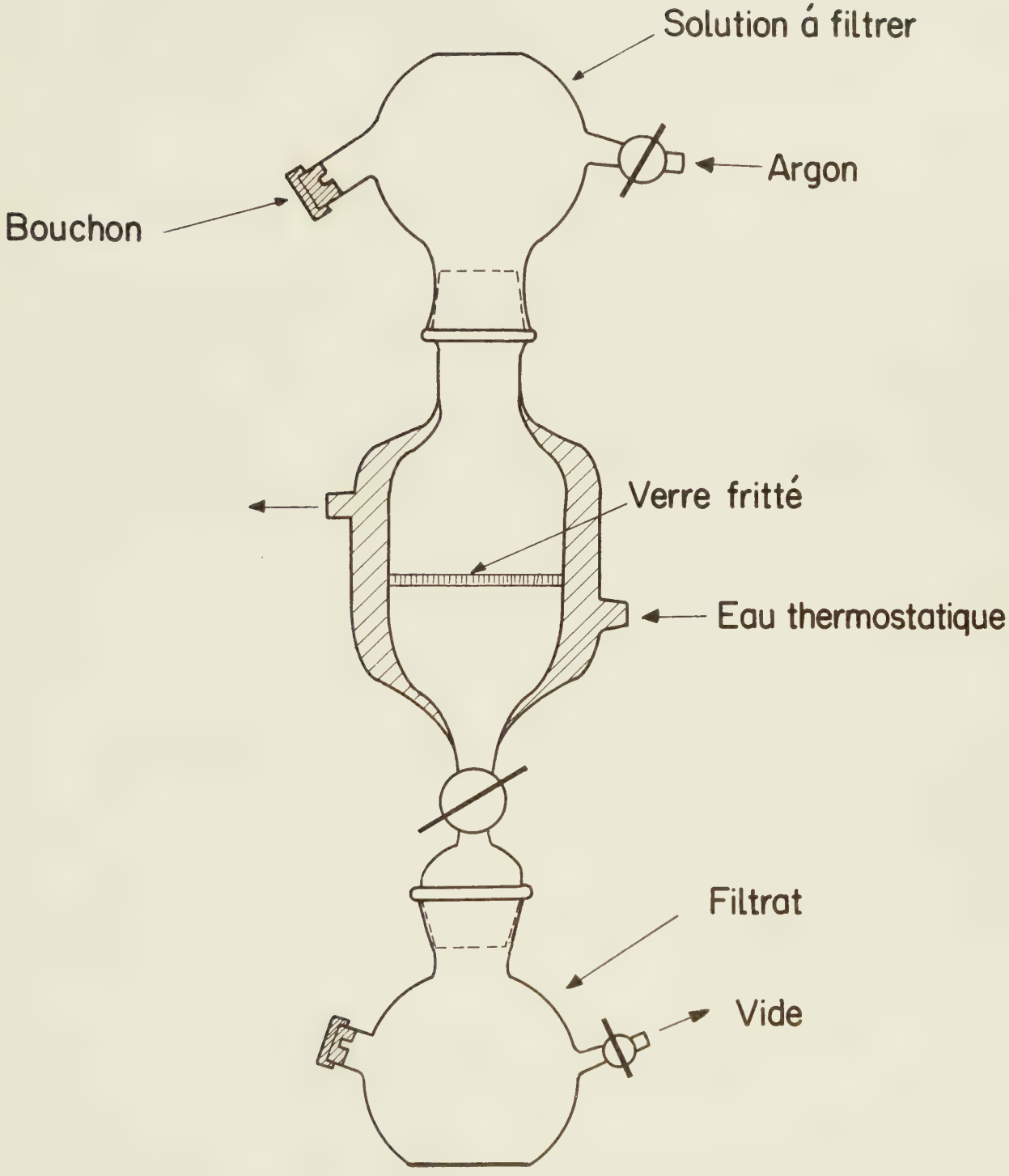

Solution á filtrer
Argon
Bouchon
Verre fritté
Eau thermostatique
Filtrat
Vide

Figure 22

mais en opérant à l'air. A une solution aqueuse de 9,8 g de $Mn(CH_3COO)_2, 4H_2O$ on ajoute lentement 18 g de NaS_2CNEt_2 également en solution dans l'eau. L'introduction se fait en 15 minutes sous agitation. La solution passe progressivement du marron clair au violet. La solution est laissée 1 heure sous agitation à l'air et à 20°C. Après filtration le composé est lavé à l'alcool puis séché au dessicateur sous vide et sur P_2O_5.

- $Mo_2O_3(S\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)COOEt)_4$

Une solution de 6,36 g de $MoO_2(S\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)COOEt)_2$ est réduite par un excès de PPh_3 (10 g). L'expérience s'effectue à 60°C sous Argon dans 150 ml de dichloréthane distillé et conservé sous Argon. L'agitation est maintenue pendant 3 heures. La solution jaune au début devient progressivement violette. Par introduction sous atmosphère inerte d'éther puis de pentane, le composé violet précipite. Il est filtré et lavé au pentane à l'abri de l'air (figure 23). L'analyse élémentaire et le spectre IR correspondent bien au composé envisagé (tableau XI).

TABLEAU XI

$Mo_2O_3(S\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)COOEt)_4$	C	H	N	S	O	Mo
% Calculés	28,8	4,80	6,73	15,40	21,15	23,10
% Trouvés	29,5	4,83	6,73	15,52	19,91	23,35

- $Mo_2O_4(S\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)COOEt)_2$

RUSSEL et MELLY (22) obtiennent ce composé jaune en chauffant le composé $Mo_2O_3L_4$ en solution dans l'acétone. Nous avons utilisé la réaction précédente mais en remplaçant CH_2Cl_2 par de l'acétone. Dans ce cas, le produit de départ qui est $MoO_2(S\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)COOEt)_2$ est plus facile à obtenir que $Mo_2O_3(S\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)COOEt)$ car il se prépare à l'air en solution aqueuse.

Une solution de 6,36 g de $MoO_2(S\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)COOEt)_2$ dans l'acétone est réduite par un excès de PPh_3 (10 g). La réaction s'effectue sous Argon à 50°C pendant 3 heures sous agitation. La solution jaune devient violette puis progressivement apparaît un composé jaune insoluble qui précipite. Ce dernier est filtré puis lavé à l'acétone sous atmosphère inerte. On l'obtient avec un rendement de 78,5 %. Le complexe est soluble dans les solvants basiques comme la DMF, le HMPT ou la pyridine mais très peu soluble dans les solvants chlorés. Le spectre IR correspond à celui du composé envisagé.

Les résultats de l'analyse élémentaire sont les suivants : (tableau XII)

TABLEAU XII

$Mo_2O_4(S\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)COOEt)$	C	H	N	S	O	Mo
% Calculés	21,74	3,62	5,07	11,59	23,19	34,78
% Trouvés	21,75	3,65	4,96	11,74	23,05	34,80

A N N E X E S

ANNEXE I

Etude de la fonction $[FeCl_3] = f(x)$

$$MoOCl_4 + FeCl_2 \overset{K}{\rightleftharpoons} MoOCl_3 + FeCl_3$$

t = o	(1-x)Co .	xCo	o	o
à l'équilibre	C_1	C_2	C_3	C_4

$C_3 = C_4$

$$K = \frac{(C_4)^2}{C_1 C_2}$$

$[Mo]_{tot.} = (1-x)Co = C_1 + C_3$ $\quad C_1 = (1-x)Co - C_4$

$[Fe]_{tot.} = xCo = C_2 + C_4$ $\quad C_2 = xCo - C_4$

$$K = \frac{C_4^2}{[(1-x)Co - C_4][xCo - C_4]}$$

$$\text{d'où } C_4 = \frac{KCo - \sqrt{K^2Co^2 - 4K(K-1)Co^2\, x(1-x)}}{2(K-1)}$$

On prend la racine négative pour avoir $C_4 = 0$ pour
$x = 0$
$x = 1$

$$C_4 = f(x) \qquad f(x) = \frac{KCo^2(1 - 2x)}{\sqrt{K^2Co^2 - 4K(K-1)Co^2\ x(1-x)}}$$

définie pour $K \neq 1$

Pour $o \leqslant x \leqslant 1$ $\qquad K^2Co^2 - 4K(K-1)Co^2\ x(1-x) > o$

La fonction présente un axe de symétrie : $x = 1/2$

$$f(0,5 + x) = f(0,5 - x)$$

L'étude de la fonction montre que cette dernière présente un maximum pour $x = 0,5$, $fx = \frac{Co(K - \sqrt{K})}{2(K - 1)}$

A 362nm, l'absorption due à $MoOCl_3$ est négligeable.

On peut donc considérer qu'on a seulement en présence $MoOCl_4$, $FeCl_2$ et $FeCl_3$ et nous raisonnons comme dans le cas d'une réaction de complexation $A + B \rightleftharpoons AB$.

$$D_A = D_{mes.} - (D_A + D_B)$$

La densité optique du complexe est égale à la différence entre la densité optique mesurée et la somme des densités optiques de A et B considérés comme non complé

Dans notre cas : $D_{FeCl_3} = D_{mes.} - (D_{FeCl_2} + D_{MoOCl_4})$

$D_{FeCl_2} + D_{MoOCl_4}$ est une fonction linéaire de x passant par les 2 extrémités de la courbe expérimentale $x = 0$, et $x = 1$.

D_{FeCl_3} s'obtient en retranchant la droite de la courbe

expérimentale figure 17 .

La densité optique D_{FeCl_3} doit être proportionnelle à $[FeCl_3]$.

$$D_{FeCl_3} = A\,[FeCl_3] \quad \text{ou} \quad f(x) = A\,C_4$$

pour $x = o \qquad \frac{df(x)}{dx} = \frac{A\,dC_4}{dx}$

$\frac{df(x)}{dx}$ = pente de la courbe $[FeCl_3] = f(x)$ pour $x = 0$,

$\frac{df(x)}{dx} = 0.90.$

$\frac{dC_4}{dx} = Co$ pour $x = 0$

$$0.90 = A\,Co \qquad A = \frac{0,9}{Co}$$

Nous déterminons K pour le maximum de la courbe D_{FeCl_3} 0.36

$$0,36 = A\,C_4 = \frac{0.9}{Co} \times \frac{Co}{2} \frac{(K - \sqrt{K})}{(K - 1)}$$

⟶ K = 15,9 valeur retenue correspondant à un équilibre fortement déplacé.

Cette valeur de K donne des valeurs de la densité optique :

$$D = 0\,9 \frac{(K - \sqrt{K^2 - K(K-1)} \cdot (1-x)}{2(K - 1)}$$

TABLEAU XIII

x	D
0,1	0,0915
0,2	0,178
0,3	0,258
0,4	0,332
0,5	0,360

La courbe ainsi tracée est très proche de la courbe expérimentale (figure 17).

Nous avons donc admis la valeur K = 15,9

soit $K_1 = 0,0628$ pour $MoOCl_3 + FeCl_3 \overset{K_1}{\rightleftharpoons} MoOCl_4 + FeCl_2$

Cas d'une réaction totale

$$MoOCl_4 + FeCl_2 \longrightarrow MoOCl_3 + FeCl_3$$

t = 0	(1-x)Co	xCo		
après réaction pour $0 \leqslant x \leqslant 0,5$	(1-x)Co	xCo	o	xCo xCo

$$D = A\,[FeCl_3] = A\,xCo$$

C'est une droite de pente ACo.

pour $0,5 \leqslant x \leqslant 1$

	$MoOCl_4$	+ $FeCl_2$	⟶	$MoOCl_3$	+ $FeCl_3$
t = 0	(1-x)Co	xCo			
après réaction	0	xCo-(1-x)Co		(1-x)Co	(1-x)Co

$$D_{opt.} = A\,[FeCl_3] = A(1-x)Co$$

C'est une droite de pente -AC

Dans le cas d'une réaction totale la courbe se composerait de 2 segments de droite.

ANNEXE II

Evaluation de K_2

$$MoO_2Cl + FeCl_3 \overset{K_2}{\rightleftharpoons} MoO_2Cl_2 + FeCl_2$$

$$\frac{[MoO_2Cl_2]\,[FeCl_2]}{[MoO_2Cl]\,[FeCl_3]} = K_2$$

Le dosage de MoO_2Cl_2 s'effectue sur la bande IR à $910cm^{-1}$.

On met en présence sous Argon MoO_2Cl_2 et $FeCl_2$

$[MoO_2Cl_2]_o = 0,1\ mol.l^{-1}$ $\qquad$ $[FeCl_2]_o = 0,4\ mol.l^{-1}$

A l'équilibre le dosage donne $[MoO_2Cl_2] = 0,0089\ mol.l^{-1}$

Bilan chlore

$$2[MoO_2Cl_2]+[MoO_2Cl]+ 2[FeCl_2]+ 3[FeCl_3]= 2[MoO_2Cl_2]_o + 4[FeCl_2]_o$$

Bilan Mo

$$[MoO_2Cl_2] + [MoO_2Cl] = [MoO_2Cl_2]_o$$

Bilan Fe

$$[FeCl_2] + [FeCl_3] = [FeCl_2]_o$$

On tire $[FeCl_2]=0,3089\ mol.l^{-1}$ $\qquad$ $[MoO_2Cl_2]=0,0089\ mol.l^{-1}$

$[FeCl_3]=0,0911\ mol.l^{-1}$ $\qquad$ $[MoO_2Cl] =0,0911\ mol.l^{-1}$

d'où $K_2 = 0,30$

BIBLIOGRAPHIE

(1) - H. MIMOUN,
Thèse Docteur es-Sciences Physiques, Paris (1970)

(2) - H.M. VANDORT, H.J. GEURSEN,
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas (1967) 86, 520

(3) - J. BLUM, H. ROSENMAN, E.D. BERGMANN,
Tetrahedron. Letters. (1967), 38, 3665

(4) - J.P. COLLEMAM, M. KUBOTA, J.W. HOSKING,
J. Am. Chem. Soc. (1967) 89, 4809

(5) - R. BARRAL,
Thèse Docteur es-Sciences Physiques, Paris (1973)

(6) - C.W. DUDLEY, G. READ, P.J.C. WALKER,
J. Chem. Soc. (1974) 1926-1931

(7) - L. RICARD, J. ESTIENNE, R. WEISS,
Inorg. Chem. (1973), 12, 9, 2182-2186

(8) - J. WILLEMSE,
Inorg. Nucl. Chem. Letters. (1972), 8, 45

(9) - R.N. JOWITT, P.C.H. MITCHELL,
J. Chem. Soc. (A), (1970), 1702

(10) - F.W. MORE, M.L. LARSON,
Inorg. Chem. (1967), 6, 5, 998

(11) - D. COUCOUVANIS, J.P. FACKLER,
Inorg. Chem. (1967), 6, 2047

(12) - J. ROCEK, J.C. DROZD,
J. Am. Chem. Soc. (1970) 92, 22, 6665

(13) - A.K. AWASTHY, J. ROCEK,
J. Am. Chem. Soc. (1969) 91, 4, 991

(14) - K.B. SHARPLESS, T.C. FLOOD,
J. Am. Chem. Soc. (1971) 93, 9, 2316

(15) - W. KRUSE,
Chem. Comm. (1968) 1610

(16) - J. ROCEK, J.C. DROZD,
J. Am. Chem. Soc. (1970) 92, 22, 6668

(17) - W. DAUBEN, M. CORBER, D.S. FULLERTON,
J. Org. Chem. (1969) 34, 11, 3587

(18) - W. LEVASON, C.A. Mc AULIFFE,
Coord. Chem. Rev. (1972) 7, 353-384

(19) - J.P. FACKLER Jr, D.G. HOLAH,
Inorg. Nucl. Chem. Letters (1966) 2, 251-253

(20) - T. MATSUSHITA, T. YARINO, I. MASUDA, T. SHONO, K. SHINRA
Bull. Chem. Soc. Japan (1973) 46, 1712-1716

(21) - A. SHONBERG, M.F. BARAKAT,
J. Chem. Soc. (1949) 892

(22) - L.R. MELBY,
Inorg. Chem. (1969) 8, 2, 349-353

(23) - M.G.B. DREW, A. KAY,
J. Chem. Soc. (A), (1971) 1851

(24) - T. BIRSCHALL, M.F. MORRIS,
Can. J. Chem. (1972) 50, 201

(25) - G.S. HAMMOND, C.H.S. WU,
Intern. Oxyd. Symp. (1967) 2, Chap. 65

(26) - E.B. FLEISCHER, T.S. SRIVASTAVA,
J. Am. Chem. Soc. (1969) 91, 9, 2404

(27) - P.C.H. MITCHELL, D.A. PARKER,
J; Inorg. Nucl. Chem. (1973) 35, 1390-1392

(28) - J. LEWIS, F.E. MABBS, A. RICHARDS,
J. Chem. Soc. (A), (1967) 1014-1018

(29) - N. SUTTIN, J.K. YANDELL,
J. Am. Chem. Soc. (1973) 95, 15, 4847

(30) - S.A. COTTON,
Coord. Chem. Rev. (1972) 8, 194

(31) - M.L. LARSON, F.W. MOORE,
Inorg. Chem. (1966) 5, 5, 804

(32) - M.D. JOESTEN,
Inorg. Chem. (1967) 6, 8, 1598-1599

(33) - S.M. HORNER, S.Y. TRYREE Jr,
Inorg. Chem. (1962) 1, 1, 124

(34) - W.E. NEWTON, J.L. CORBIN, D.C. BRAVARD, J.E. JEARLESS,
J.W. Mc DONALD,
Inorg. Chem. (1974) 13, 5, 1100-1104

(35) - M. ARDON, A. PERNICK,
Inorg. Chem. (1973) 12, 10, 2484-2485

(36) - T.J. HUANG, J.P. HAIGHT Jr,
J. Am. Chem. Soc. (1970) 92, 8, 2336

(37) - R. COLTON, G.G. ROSE,
Aust. J; Chem. (1968) 21, 883-889

(38) - P.C.H. MITCHELL,
J. Chem. Soc. (A), (1969) 146

(39) - H.E. PENCE, J. SELBIN,
Inorg. Chem. (1969) 8, 2, 354

(40) - P.G. DAVID,
J. Inorg. Nucl. Chem. (1973) 35, 1463-1470

(41) - A. EARNSHAW, J. LEWIS
J. Chem. Soc. (1961) 396

(42) - J.E. LYONS, J.O. TURNER,
Tétrahedron Letters, (1973) 29, 2903-2905

(43) - D.W. GRAHAM, K.R. LAING, C.J. O'CONNOR, W.R. ROPER,
J. Chem. Soc. (1972) 1237-1243

(44) - J. CHATT, L.A. DUNCANSON,
J. Chem. Soc. (1953) 2941

(45) - H. HASHIMOTO,
Inst. Polym. Ind., I.N.C.P. Trad. Jap. Tokyo Fujisawa
N° 8.

(46) - J. SMIDT, W. HAFNER, R. JIRA, J. SEDLMEIER, R. SIEBER,
R. RUTTINGER, W. KOJER,
Angew. Chem. (1959) 71, 176

(47) - J.SMIDT, W. HAFNER, R. JIRA, R. SIEBER, J. SEDLMEIER,
A. SABEL,
Angew. Chem. (1962) 74, 93.

Vu et Approuvé

PARIS, le . . 16 JUIN 1976 .

Le Président

de l'Université de PARIS VI

pour $0,5 \leqslant x \leqslant 1$

$$MoOCl_4 + FeCl_2 \longrightarrow MoOCl_3 + FeCl_3$$

t = 0	(1-x)Co	xCo		
après réaction	0	xCo-(1-x)Co	(1-x)Co	(1-x)Co

$$D_{opt.} = A\,[FeCl_3] = A(1-x)Co$$

C'est une droite de pente -AC

Dans le cas d'une réaction totale la courbe se composerait de 2 segments de droite.

ANNEXE II

Evaluation de K_2

$$MoO_2Cl + FeCl_3 \overset{K_2}{\rightleftharpoons} MoO_2Cl_2 + FeCl_2$$

$$\frac{[MoO_2Cl_2]\,[FeCl_2]}{[MoO_2Cl]\,[FeCl_3]} = K_2$$

Le dosage de MoO_2Cl_2 s'effectue sur la bande IR à 910cm^{-1}.

On met en présence sous Argon MoO_2Cl_2 et $FeCl_2$

$[MoO_2Cl_2]_o = 0,1$ mol.l^{-1} $\qquad$ $[FeCl_2]_o = 0,4$ mol.l^{-1}

A l'équilibre le dosage donne $[MoO_2Cl_2] = 0,0089$ mol.l^{-1}

Bilan chlore

$$2[MoO_2Cl_2]+[MoO_2Cl]+ 2[FeCl_2]+ 3[FeCl_3]= 2[MoO_2Cl_2]_o + 4[FeCl_2]_o$$

Bilan Mo

$$[MoO_2Cl_2] + [MoO_2Cl] = [MoO_2Cl_2]_o$$

Bilan Fe

$$[FeCl_2] + [FeCl_3] = [FeCl_2]_o$$

On tire $[FeCl_2]=0,3089$ mol.l^{-1} $\qquad$ $[MoO_2Cl_2]=0,0089$ mol.l^{-1}

$[FeCl_3]=0,0911$ mol.l^{-1} $\qquad$ $[MoO_2Cl] =0,0911$ mol.l^{-1}

d'où $K_2 = 0,30$

BIBLIOGRAPHIE

(1) - H. MIMOUN,
Thèse Docteur es-Sciences Physiques, Paris (1970)

(2) - H.M. VANDORT, H.J. GEURSEN,
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas (1967) 86, 520

(3) - J. BLUM, H. ROSENMAN, E.D. BERGMANN,
Tetrahedron. Letters. (1967), 38, 3665

(4) - J.P. COLLEMAM, M. KUBOTA, J.W. HOSKING,
J. Am. Chem. Soc. (1967) 89, 4809

(5) - R. BARRAL,
Thèse Docteur es-Sciences Physiques, Paris (1973)

(6) - C.W. DUDLEY, G. READ, P.J.C. WALKER,
J. Chem. Soc. (1974) 1926-1931

(7) - L. RICARD, J. ESTIENNE, R. WEISS,
Inorg. Chem. (1973), 12, 9, 2182-2186

(8) - J. WILLEMSE,
Inorg. Nucl. Chem. Letters. (1972), 8, 45

(9) - R.N. JOWITT, P.C.H. MITCHELL,
J. Chem. Soc. (A), (1970), 1702

(10) - F.W. MORE, M.L. LARSON,
Inorg. Chem. (1967), 6, 5, 998

(11) - D. COUCOUVANIS, J.P. FACKLER,
Inorg. Chem. (1967), 6, 2047

(12) - J. ROCEK, J.C. DROZD,
J. Am. Chem. Soc. (1970) 92, 22, 6665

(13) - A.K. AWASTHY, J. ROCEK,
J. Am. Chem. Soc. (1969) 91, 4, 991

(14) - K.B. SHARPLESS, T.C. FLOOD,
J. Am. Chem. Soc. (1971) 93, 9, 2316

(15) - W. KRUSE,
Chem. Comm. (1968) 1610

(16) - J. ROCEK, J.C. DROZD,
J. Am. Chem. Soc. (1970) 92, 22, 6668

(17) - W. DAUBEN, M. CORBER, D.S. FULLERTON,
J. Org. Chem. (1969) 34, 11, 3587

(18) - W. LEVASON, C.A. Mc AULIFFE,
Coord. Chem. Rev. (1972) 7, 353-384

(19) - J.P. FACKLER Jr, D.G. HOLAH,
Inorg. Nucl. Chem. Letters (1966) 2, 251-253

(20) - T. MATSUSHITA, T. YARINO, I. MASUDA, T. SHONO, K. SHINRA.
Bull. Chem. Soc. Japan (1973) 46, 1712-1716

(21) - A. SHONBERG, M.F. BARAKAT,
J. Chem. Soc. (1949) 892

(22) - L.R. MELBY,
Inorg. Chem. (1969) 8, 2, 349-353

(23) - M.G.B. DREW, A. KAY,
J. Chem. Soc. (A), (1971) 1851

(24) - T. BIRSCHALL, M.F. MORRIS,
Can. J. Chem. (1972) 50, 201

(25) - G.S. HAMMOND, C.H.S. WU,
Intern. Oxyd. Symp. (1967) 2, Chap. 65

(26) - E.B. FLEISCHER, T.S. SRIVASTAVA,
J. Am. Chem. Soc. (1969) 91, 9, 2404

(27) - P.C.H. MITCHELL, D.A. PARKER,
J; Inorg. Nucl. Chem. (1973) 35, 1390-1392

(28) - J. LEWIS, F.E. MABBS, A. RICHARDS,
J. Chem. Soc. (A), (1967) 1014-1018

(29) - N. SUTTIN, J.K. YANDELL,
J. Am. Chem. Soc. (1973) 95, 15, 4847

(30) - S.A. COTTON,
Coord. Chem. Rev. (1972) 8, 194

(31) - M.L. LARSON, F.W. MOORE,
Inorg. Chem. (1966) 5, 5, 804

(32) - M.D. JOESTEN,
Inorg. Chem. (1967) 6, 8, 1598-1599

(33) - S.M. HORNER, S.Y. TRYREE Jr,
Inorg. Chem. (1962) 1, 1, 124

(34) - W.E. NEWTON, J.L. CORBIN, D.C. BRAVARD, J.E. JEARLESS,
J.W. Mc DONALD,
Inorg. Chem. (1974) 13, 5, 1100-1104

(35) - M. ARDON, A. PERNICK,
Inorg. Chem. (1973) 12, 10, 2484-2485

(36) - T.J. HUANG, J.P. HAIGHT Jr,
J. Am. Chem. Soc. (1970) 92, 8, 2336

(37) - R. COLTON, G.G. ROSE,
Aust. J; Chem. (1968) 21, 883-889

(38) - P.C.H. MITCHELL,
J. Chem. Soc. (A), (1969) 146

(39) - H.E. PENCE, J. SELBIN,
Inorg. Chem. (1969) 8, 2, 354

(40) - P.G. DAVIE,
J. Inorg. Nucl. Chem. (1973) 35, 1463-1470

(41) - A. EARNSHAW, J. LEWIS
J. Chem. Soc. (1961) 396

(42) - J.E. LYONS, J.O. TURNER,
Tétrahedron Letters, (1973) 29, 2903-2905

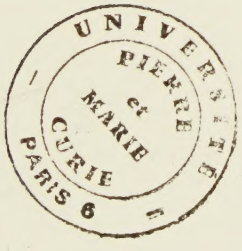
(43) - D.W. GRAHAM, K.R. LAING, C.J. O'CONNOR, W.R. ROPER,
J. Chem. Soc. (1972) 1237-1243

(44) - J. CHATT, L.A. DUNCANSON,
J. Chem. Soc. (1953) 2941

(45) - H. HASHIMOTO,
Inst. Polym. Ind., I.N.C.P. Trad. Jap. Tokyo Fujisawa
N° 8.

(46) - J. SMIDT, W. HAFNER, R. JIRA, J. SEDLMEIER, R. SIEBER,
R. RUTTINGER, W. KOJER,
Angew. Chem. (1959) 71, 176

(47) - J.SMIDT, W. HAFNER, R. JIRA, R. SIEBER, J. SEDLMEIER,
A. SABEL,
Angew. Chem. (1962) 74, 93.



Vu et Approuvé

PARIS, le . . 16 JUIN 1976 .

Le Président

de l'Université de PARIS VI